

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09.02.04

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

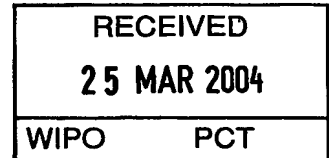
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 9 月 2 9 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 3 8 2 8 4

[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 3 3 8 2 8 4 ]

出 願 人  
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

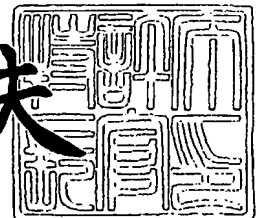


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 3 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 03P01400  
【提出日】 平成15年 9月29日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L 63/00  
H01B 5/16

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内  
【氏名】 渡部 功治

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪市北区西天満 2 - 4 - 4 積水化学工業株式会社内  
【氏名】 江南 俊夫

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内  
【氏名】 鈴木 卓夫

【特許出願人】  
【識別番号】 000002174  
【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社  
【代表者】 大久保 尚武

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003- 1276  
【出願日】 平成15年 1月 7日

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003- 83588  
【出願日】 平成15年 3月25日

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003-177221  
【出願日】 平成15年 6月20日

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003-177222  
【出願日】 平成15年 6月20日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 005083  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂と、エポキシ基を有する高分子ポリマーと、エポキシ樹脂用硬化剤とが含有されてなり、かつ、平均粒子径が  $3\ \mu\text{m}$  を超えるフィラーを含有していないことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

**【請求項 2】**

多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂とエポキシ基を有する高分子ポリマーとの合計量 100 重量部に対し、平均粒子径が  $3\ \mu\text{m}$  以下のフィラー 0～10 重量部が含有されてなることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 3】**

平均粒子径が  $3\ \mu\text{m}$  以下のフィラーを含有していないことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 4】**

多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂がジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂またはナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 5】**

エポキシ基を有する高分子ポリマーの重量平均分子量が 10000 以上であることを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 6】**

エポキシ基を有する高分子ポリマーのエポキシ当量が 200～1000 であることを特徴とする請求項 1～請求項 5 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 7】**

エポキシ基を有する高分子ポリマーが懸濁重合法により製造された高分子ポリマーであることを特徴とする請求項 1～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 8】**

硬化性樹脂組成物中に  $20^\circ\text{C}$  における弾性率 ( $E'$ ) が  $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8\ \text{Pa}$  の低弾性率物質が非相溶で島状に分散していることを特徴とする請求項 1～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 9】**

ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂と、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂用硬化剤とが混合されてなるエポキシ樹脂組成物中に、コアのガラス転移温度が  $20^\circ\text{C}$  以下であり、シェルのガラス転移温度が  $40^\circ\text{C}$  以上であるコアシェル構造のゴム粒子が含有されてなることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

**【請求項 10】**

硬化性樹脂組成物の硬化物の溶出成分を  $110^\circ\text{C}$  の熱水で抽出した際の抽出水の pH が 5.0 以上 8.5 未満であることを特徴とする請求項 1～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 11】**

請求項 1～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物からなることを特徴とする接着性エポキシ樹脂ペースト。

**【請求項 12】**

請求項 1～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物がシート状に成形されてなることを特徴とする接着性エポキシ樹脂シート。

**【請求項 13】**

接着性エポキシ樹脂シートを昇温速度  $45^\circ\text{C}/\text{分}$  で昇温したときに現れる貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が  $1 \times 10^3\ \text{Pa}$  を超えることを特徴とする請求項 12 に記載の接着性エポキシ樹脂シート。

**【請求項 14】**

動的粘弾性に基づく  $\tan \delta$  のピーク温度が硬化前は  $-20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$  の範囲にあり、

硬化後は120℃以上であることを特徴とする請求項12または請求項13に記載の接着性エポキシ樹脂シート。

【請求項15】

請求項11に記載の接着性エポキシ樹脂ペースト中に導電性微粒子が含有されてなることを特徴とする導電接続ペースト。

【請求項16】

請求項12～請求項14のいずれか1項に記載の接着性エポキシ樹脂シート中に導電性微粒子が含有されてなり、かつ、上記導電性微粒子の少なくとも一部が接着性エポキシ樹脂シートから露出していることを特徴とする導電接続シート。

【請求項17】

請求項12～請求項14のいずれか1項に記載の接着性エポキシ樹脂シート中にシートの厚みよりも小さい導電性微粒子が埋設されてなることを特徴とする導電接続シート。

【請求項18】

可塑剤の添加によって粘着性が付与される樹脂および常温で液状のナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂を含有する粘着性樹脂組成物からなる粘着性樹脂シートと導電性微粒子とによって形成される導電接続シートであって、上記粘着性樹脂シートは、動的粘弾性に基づく $\tan \delta$ のピーク温度が硬化前は-20℃～40℃の範囲にあり、硬化後は120℃以上であるとともに、粘着性樹脂シートの任意の位置に上記導電性微粒子が配置され、導電性微粒子の少なくとも一部が粘着性樹脂シートから露出していることを特徴とする導電接続シート。

【請求項19】

硬化後の粘着性樹脂シートに対して、温度120℃、湿度85%RH、時間12時間の条件でプレッシャークッカー試験を行った後の硬化後の粘着性樹脂シートの伸び率が5%以下であることを特徴とする請求項18に記載の導電接続シート。

【請求項20】

請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物、請求項11に記載の接着性エポキシ樹脂ペースト、請求項12～請求項14のいずれか1項に記載の接着性エポキシ樹脂シート、請求項15に記載の導電接続ペースト、または、請求項16～請求項19のいずれか1項に記載の導電接続シートのいずれかにより、電子部品のバンプ状の突起電極と他方の電極とが導通された状態で接合されてなることを特徴とする電子部品接合体。

【請求項21】

請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物、請求項11に記載の接着性エポキシ樹脂ペースト、請求項12～請求項14のいずれか1項に記載の接着性エポキシ樹脂シート、請求項15に記載の導電接続ペースト、または、請求項16～請求項19のいずれか1項に記載の導電接続シートのいずれかにより、セラミックス基板、樹脂基板、シリコン基板、化合物半導体基板およびガラス基板からなる群より選択される少なくとも1種類の回路基板が接合されてなることを特徴とする電子部品接合体。

【請求項22】

樹脂基板がガラスエポキシ基板またはポリイミド基板であることを特徴とする請求項21に記載の電子部品接合体。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】硬化性樹脂組成物、接着性エポキシ樹脂ペースト、接着性エポキシ樹脂シート、導電接続ペースト、導電接続シートおよび電子部品接合体

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、高い信頼性を有する硬化性樹脂組成物、接着性エポキシ樹脂ペースト、接着性エポキシ樹脂シート、導電接続ペースト、導電接続シートおよび電子部品接合体に関する。なお、本発明で言うシートにはフィルムも包含される。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年の半導体装置に対する小型化や高性能化の要求に対して、様々な電子材料用接着剤が開発されている。これらの電子材料用接着剤には高度の信頼性が求められており、これを確保するために、硬化収縮が少なく、高い接着力を有し、かつ、種類が豊富にあり、配合設計が容易なエポキシ樹脂が最も良く用いられている。上記エポキシ樹脂としては、作業性に優れることから、例えばビスフェノールA型液状エポキシ樹脂やビスフェノールF型液状エポキシ樹脂などの汎用の液状エポキシ樹脂が一般的に多用されている。しかし、これら汎用の液状エポキシ樹脂を用いた電子材料用接着剤では現在の非常に高い信頼性に対する要求には対応できなくなっており、新たな高性能のエポキシ樹脂が開発されてきている。なお、本発明で言う接着剤には粘着剤も包含される。

## 【0003】

現在、電子材料用接着剤として求められる具体的な信頼性に対する要求性能としては、例えば、耐熱性、耐湿性、耐冷熱サイクル性、耐ハンダリフロー性等が挙げられ、中でも、耐湿性および耐ハンダリフロー性については、硬化した接着剤の吸水率が低く、吸水量が小さいことが必ず必要とされている。これは、硬化した接着剤の吸水率が高いと接着界面に水が浸入しやすくなって、界面の接着力を低下させる恐れがあるからである。また、硬化した接着剤の吸水量が大きいと、200～250℃に達するハンダリフロー温度によって水分が急激に気化し、電子部品が破壊される恐れがあるからである。

## 【0004】

一方、耐冷熱サイクル性を向上させるためには、一般的に線膨張係数（線膨張率）を小さくするための無機フィラーを多量に充填している。これは、無機フィラーの方が有機フィラーよりも遥かに線膨張係数が小さいことに由来している。しかし、無機フィラーを多量に充填すると、線膨張係数は小さくなるものの、接着剤の弾性率が高くなるため、硬化した接着剤が応力緩和しづらくなるという問題点がある。即ち、無機フィラーの充填によって耐冷熱サイクル性を向上させる方法には限界がある。また、接着剤をシート状に加工した接着シートとして用いる場合には、充填されている無機フィラーが、硬化前の接着シートの強度を低下させてしまったり、ビア孔を必要とする基板に用いる際にはレーザーによる加工を難しくしたり、精度の高いビア孔の形成を困難にするという問題点がある。

## 【0005】

また、耐冷熱サイクル性の向上に関しては、発生する応力を低減させるために、アクリルゴムなどのゴムポリマーを添加することも一般的に行われている。

## 【特許文献1】特許第3342703号公報

## 【0006】

しかし、ゴムポリマーを添加すると、耐冷熱サイクル性は向上するものの、耐熱性を低下させるという犠牲をはらって応力緩和を達成させているため、高い耐熱性や耐湿性と高い耐冷熱サイクル性とを両立させることは困難である。即ち、耐冷熱サイクル性を高いレベルで達成するためには、冷熱サイクル時に発生する応力を緩和する必要がある。

## 【0007】

上記応力を緩和する効果のために、一般的にエポキシ樹脂に対して、カルボン酸もしくはグリシジル変性ポリオレフィン、例えばCTBNやATBNなどの官能基を有するジエン系ゴムポリマー、ニトリルゴム、末端反応基シリコン、アクリルゴム、スチレン系エ

ラストマー等の可撓性付与成分を相溶あるいは相分離させるように混合する方法も用いられている。しかし、これらの可撓性付与成分がマトリックス樹脂となるエポキシ樹脂と相溶してしまった場合には、耐熱性を大幅に低下させ、高温時における高い耐熱接着力を発現することもできなくなる。また、仮にこれらの可撓性付与成分が相分離構造をとった場合でも、その可撓性付与成分とエポキシ樹脂との界面が若干相溶することにより、耐熱性が低下する傾向がある。また、上記相分離構造は、温度変化に対して必ずしも安定ではないため、温度変化によって相溶状態となることもある。

#### 【0008】

従来、エポキシ樹脂系の硬化性組成物は酸無水物等を硬化剤とすることが多いが、硬化後の硬化物中に未反応物が残存する場合がある。この未反応物は、吸湿等により反応して酸性またはアルカリ性となるため、硬化物表面および近傍に酸性物質やアルカリ性物質が流出して、アルミや銅などの電極金属の腐食を引き起こすという問題点がある。また、硬化物中で加水分解等により生じた酸を触媒とする塩素引き抜き反応が起こって塩素イオンが流出し、信頼性を損なうという問題点もある。

#### 【0009】

一方、液晶ディスプレイ、パーソナルコンピュータ、携帯通信機器などのエレクトロニクス製品の製造過程において、半導体素子などの小型部品を基板に電氣的に接続する場合には、微細な電極同士を対向させて接続する必要がある。また、ガラス回路基板の製造過程において、自動車のライト部分などのガラス表面に導通回路を設ける場合には、ガラス表面と導通回路の電極面とを対向させて接続する必要がある。

#### 【0010】

これらの電極を接続する方法として、通常、ハンダや導電接続ペースト等を用いてバンプを接続したり、対向するバンプを直接圧着する方法が用いられている。また、接続後の電極を保護するために、樹脂を用いて接続後の電極を封止する方法が用いられている。

#### 【0011】

しかし、微細な電極は接続距離が短いため、短時間のうちに樹脂を均一に注入して封止することは困難である。また、ガラス表面と導通回路の電極面とを接続する場合、ハンダによる接続では接続部分が高温になり過ぎるという問題点がある。

#### 【0012】

そこで、このような問題点を解決するために、導電性微粒子と絶縁性の接着剤とを混ぜ合わせてシート状またはペースト状に形成した異方導電性接着剤が検討されている。

【特許文献2】特許第3114162号公報

【特許文献3】特公平7-73066号公報

#### 【0013】

しかし、従来のシート状の異方導電性接着剤では、電極またはバンプの上に加熱圧着によって導電性微粒子を押しつけて電極を封止した場合、電極と導電性微粒子との間に絶縁性の接着剤が残存して接続信頼性を低下させてしまうという問題点がある。

#### 【0014】

また、ペースト状の異方導電性接着剤では、ペーストを塗布する際の良い塗工精度や塗工効率などの良好な塗工性が必要とされるが、従来の無機フィラーを多量に充填したペースト状の異方導電性接着剤は、流動性が必ずしも十分ではないため、塗工性が十分には満足されないという問題点がある。また、異方導電性接着シートをキャスト法により製造する際にも塗工性の良好なことが求められる。さらに、導電性微粒子が絶縁性の接着剤に均一に分散されていないために導電性微粒子同士が凝集してしまい、隣り合う電極をショートさせてしまうという問題点がある。

#### 【0015】

そこで、本発明者らは、先に、取り扱う際にも導電性微粒子が接着性樹脂シート上に保持され、さらに導電性微粒子の一部が接着性樹脂シートから露出している導電接続シートを開発した。この導電接続シートは、電極と導電性微粒子との間に絶縁性の接着剤が残らず、微粒子が凝集しないために、高い接続信頼性を得ることができるものである。

【特許文献4】特開2002-313143号公報

【0016】

しかし、本発明者らは、この導電接続シートが、例えばエレクトロニクス製品の接続部分や自動車のライト部分等に用いられた場合、その使用中にプレッシャークッカー試験（PCT）等に代表される高温高湿の環境下に曝されると、導電性微粒子の保持とシートの形状の保持とを両立することが困難になっているという知見を得た。

【0017】

具体的には、この導電接続シートにおいて、導電性微粒子の保持力を高めるために常温での硬化前のシートの導電性微粒子に対する接着性を高くすると、硬化後でも高温高湿下においてはシートが軟化して形状保持力が低下し、接続信頼性が低下してしまうという問題点が発生する。また、高温高湿下でも軟化しないように高温高湿下におけるシートの形状保持力を高くすると、常温でのシートの導電性微粒子に対する接着性が低下するために、導電性微粒子の保持力が低下するという問題点が発生する。

【0018】

また、エポキシ樹脂系硬化性組成物は絶縁基板材料としても用いることができるが、多層プリント基板などに用いられる絶縁基板には、電気的特性に影響を与えにくいこと、吸湿性が低いこと、レーザーでの位置合わせを容易とするために透明性を有すること等が求められており、さらに、ハンダリフロー時などの高温処理に際しての寸法変化が小さいことが強く求められている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明の目的は、上記現状および問題点に鑑み、硬化後は、機械的強度、耐熱性、耐湿性、可撓性、耐冷熱サイクル性、耐ハンダリフロー性、寸法安定性等に優れ、高い接着信頼性や導通材料とした際の高い導通信頼性を発現する硬化性樹脂組成物、および、この硬化性樹脂組成物を用いた接着性エポキシ樹脂ペースト、接着性エポキシ樹脂シート、導電接続ペースト、導電接続シート、ならびに、これらを用いた電子部品接合体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0020】

請求項1に記載の発明（以下、「本発明1」と記す）による硬化性樹脂組成物は、多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂と、エポキシ基を有する高分子ポリマーと、エポキシ樹脂用硬化剤とが含有されてなり、かつ、平均粒子径が $3\mu\text{m}$ を超えるフィラーを含有していないことを特徴とする。

【0021】

請求項2に記載の発明による硬化性樹脂組成物は、上記請求項1に記載の硬化性樹脂組成物において、多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂とエポキシ基を有する高分子ポリマーとの合計量100重量部に対し、平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下のフィラー0～10重量部が含有されてなることを特徴とする。

【0022】

請求項3に記載の発明による硬化性樹脂組成物は、上記請求項1または請求項2に記載の硬化性樹脂組成物において、平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下のフィラーを含有していないことを特徴とする。

【0023】

請求項4に記載の発明による硬化性樹脂組成物は、上記請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物において、多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂がジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂またはナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂であることを特徴とする。

【0024】

請求項5に記載の発明による硬化性樹脂組成物は、上記請求項1～請求項4のいずれか

1項に記載の硬化性樹脂組成物において、エポキシ基を有する高分子ポリマーの重量平均分子量が10000以上であることを特徴とする。

【0025】

請求項6に記載の発明による硬化性樹脂組成物は、上記請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物において、エポキシ基を有する高分子ポリマーのエポキシ当量が200～1000であることを特徴とする。

【0026】

請求項7に記載の発明による硬化性樹脂組成物は、上記請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物において、エポキシ基を有する高分子ポリマーが懸濁重合法により製造された高分子ポリマーであることを特徴とする。

【0027】

請求項8に記載の発明による硬化性樹脂組成物は、上記請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物において、硬化性樹脂組成物中に20℃における弾性率( $E'$ )が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8$  Paの低弾性率物質が非相溶で島状に分散していることを特徴とする。

【0028】

請求項9に記載の発明（以下、「本発明2」と記す）による硬化性樹脂組成物は、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂と、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂用硬化剤とが混合されてなるエポキシ樹脂組成物中に、コアのガラス転移温度が20℃以下であり、シェルのガラス転移温度が40℃以上であるコアシェル構造のゴム粒子が含有されてなることを特徴とする。

【0029】

請求項10に記載の発明による硬化性樹脂組成物は、上記請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物において、硬化性樹脂組成物の硬化物の溶出成分を110℃の熱水で抽出した際の抽出水のpHが5.0以上8.5未満であることを特徴とする。

【0030】

請求項11に記載の発明（以下、「本発明3」と記す）による接着性エポキシ樹脂ペーストは、上記請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物からなることを特徴とする。

【0031】

請求項12に記載の発明（以下、「本発明4」と記す）による接着性エポキシ樹脂シートは、上記請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物がシート状に成形されてなることを特徴とする。

【0032】

請求項13に記載の発明による接着性エポキシ樹脂シートは、上記請求項12に記載の接着性エポキシ樹脂シートにおいて、接着性エポキシ樹脂シートを昇温速度45℃/分で昇温したときに現れる貯蔵弾性率( $G'$ )が $1 \times 10^3$  Paを超えることを特徴とする。

【0033】

請求項14に記載の発明による接着性エポキシ樹脂シートは、上記請求項12または請求項13に記載の接着性エポキシ樹脂シートにおいて、動的粘弾性に基づく $\tan \delta$ のピーク温度が硬化前は-20℃～40℃の範囲にあり、硬化後は120℃以上であることを特徴とする。

【0034】

請求項15に記載の発明（以下、「本発明5」と記す）による導電接続ペーストは、上記請求項11に記載の接着性エポキシ樹脂ペースト中に導電性微粒子が含有されてなることを特徴とする。

【0035】

請求項16に記載の発明（以下、「本発明6」と記す）による導電接続シートは、上記



請求項 12～請求項 14 のいずれか 1 項に記載の接着性エポキシ樹脂シート中に導電性微粒子が含有されてなり、かつ、上記導電性微粒子の少なくとも一部が接着性エポキシ樹脂シートから露出していることを特徴とする。

【0036】

請求項 17 に記載の発明（以下、「本発明 7」と記す）による導電接続シートは、上記請求項 12～請求項 14 のいずれか 1 項に記載の接着性エポキシ樹脂シート中にシートの厚みよりも小さい導電性微粒子が埋設されてなることを特徴とする。

【0037】

請求項 18 に記載の発明（以下、「本発明 8」と記す）による導電接続シートは、可塑剤の添加によって粘着性が付与される樹脂および常温で液状のナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂を含有する粘着性樹脂組成物からなる粘着性樹脂シートと導電性微粒子とによって形成される導電接続シートであって、上記粘着性樹脂シートは、動的粘弾性に基づく  $\tan \delta$  のピーク温度が硬化前は  $-20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$  の範囲にあり、硬化後は  $120^{\circ}\text{C}$  以上であるとともに、粘着性樹脂シートの任意の位置に上記導電性微粒子が配置され、導電性微粒子の少なくとも一部が粘着性樹脂シートから露出していることを特徴とする。

【0038】

請求項 19 に記載の発明による導電接続シートは、上記請求項 18 に記載の導電接続シートにおいて、硬化後の粘着性樹脂シートに対して、温度  $120^{\circ}\text{C}$ 、湿度  $85\% \text{RH}$ 、時間 12 時間の条件でプレッシャークッカー試験を行った後の硬化後の粘着性樹脂シートの伸び率が  $5\%$  以下であることを特徴とする。

【0039】

請求項 20 に記載の発明（以下、「本発明 9」と記す）による電子部品接合体は、上記請求項 1～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物、請求項 11 に記載の接着性エポキシ樹脂ペースト、請求項 12～請求項 14 のいずれか 1 項に記載の接着性エポキシ樹脂シート、請求項 15 に記載の導電接続ペースト、または、請求項 16～請求項 19 のいずれか 1 項に記載の導電接続シートのいずれかにより、電子部品のバンプ状の突起電極と他方の電極とが導通された状態で接合されてなることを特徴とする。

【0040】

請求項 21 に記載の発明（以下、「本発明 10」と記す）による電子部品接合体は、上記請求項 1～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物、請求項 11 に記載の接着性エポキシ樹脂ペースト、請求項 12～請求項 14 のいずれか 1 項に記載の接着性エポキシ樹脂シート、請求項 15 に記載の導電接続ペースト、または、請求項 16～請求項 19 のいずれか 1 項に記載の導電接続シートのいずれかにより、セラミックス基板、樹脂基板、シリコン基板、化合物半導体基板およびガラス基板からなる群より選択される少なくとも 1 種類の回路基板が接合されてなることを特徴とする。

【0041】

請求項 22 に記載の発明による電子部品接合体は、上記請求項 21 に記載の電子部品接合体において、樹脂基板がガラスエポキシ基板またはポリイミド基板であることを特徴とする。

【0042】

本発明 1 の硬化性樹脂組成物は、多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂と、エポキシ基を有する高分子ポリマーと、エポキシ樹脂用硬化剤とが含有されてなり、かつ、平均粒子径が  $3 \mu\text{m}$  を超えるフィラーを含有していない。

【0043】

本発明 1 の硬化性樹脂組成物は、多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂を含有する。本発明 1 の硬化性樹脂組成物は、多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂を含有するので、硬化物は、剛直で分子の運動が阻害されるものとなり、優れた機械的強度や耐熱性を発現するとともに、吸水性も低くなるため優れた耐湿性を発現する。

【0044】

上記多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂としては、特に限定されるもので

はないが、例えば、ジシクロペンタジエンジオキシド、ジシクロペンタジエン骨格を有するフェノールノボラックエポキシ樹脂などのジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂（以下、「ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂」と記す）、1-グリシジルナフタレン、2-グリシジルナフタレン、1, 2-ジグリシジルナフタレン、1, 5-ジグリシジルナフタレン、1, 6-ジグリシジルナフタレン、1, 7-ジグリシジルナフタレン、2, 7-ジグリシジルナフタレン、トリグリシジルナフタレン、1, 2, 5, 6-テトラグリシジルナフタレンなどのナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂（以下、「ナフタレン型エポキシ樹脂」と記す）、テトラヒドロキシフェニルエタン型エポキシ樹脂、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタン、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボネート等が挙げられ、なかでも、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂やナフタレン型エポキシ樹脂が好適に用いられる。これらの多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。また、上記ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂およびナフタレン型エポキシ樹脂は、それぞれ単独で用いられても良いし、両者が併用されても良い。

#### 【0045】

上記多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂は、特に限定されるものではないが、分子量が500～1000であることが好ましい。多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂の分子量が500未満であると、硬化性樹脂組成物の硬化物の機械的強度、耐熱性、耐湿性等が十分に向上しないことがあり、逆に多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂の分子量が1000を超えると、硬化性樹脂組成物の硬化物が剛直になりすぎて、脆くなることがある。

#### 【0046】

本発明1の硬化性樹脂組成物は、エポキシ基を有する高分子ポリマーを含有する。本発明1の硬化性樹脂組成物は、エポキシ基を有する高分子ポリマーを含有するので、硬化物は優れた可撓性を発現する。即ち、本発明1の硬化性樹脂組成物の硬化物は、上記多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂に由来する優れた機械的強度、優れた耐熱性、優れた耐湿性等とエポキシ基を有する高分子ポリマーに由来する優れた可撓性とを兼備するので、耐冷熱サイクル性、耐ハンダリフロー性、寸法安定性等に優れるものとなり、高い接着信頼性や高い導通信頼性を発現する。

#### 【0047】

上記エポキシ基を有する高分子ポリマーとしては、末端および／または側鎖（ペンダント位）にエポキシ基を有する高分子ポリマーであれば良く、特に限定されるものではないが、例えば、エポキシ基含有アクリルゴム、エポキシ基含有ブタジエンゴム、ビスフェノール型高分子量エポキシ樹脂、エポキシ基含有フェノキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂、エポキシ基含有ウレタン樹脂、エポキシ基含有ポリエステル樹脂等が挙げられ、なかでも、エポキシ基を多く含む高分子ポリマーを得ることができ、本発明1の硬化性樹脂組成物の硬化物の機械的強度や耐熱性がより優れたものとなることから、エポキシ基含有アクリル樹脂が好適に用いられる。これらのエポキシ基を有する高分子ポリマーは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

#### 【0048】

上記ビスフェノール型高分子量エポキシ樹脂だけでは、末端にしかエポキシ基を含むことができず、架橋点間距離が大きく長くなるため、硬化性樹脂組成物の硬化物の機械的強度や耐熱性が十分に向上しない。

#### 【0049】

また、一般にアクリル系樹脂（アクリル系ポリマー）は溶剤を媒体とした溶液重合法で製造されることが多いが、溶液重合法では、高分子量のアクリル系樹脂が生成する際に、溶液の粘度が極端に上昇したり、場合によってはゲル化する恐れがあるため、高分子量のアクリル系樹脂を得ることが難しい。また、溶液重合法では、未反応のモノマーが残留しやすいため、残留モノマーを溶剤とともに除去する必要が生じ、製造工程が煩雑になる。

## 【0050】

例えば、エポキシ基を有するアクリル系モノマーとしてグリシジルメタクリレート（GMA）を用い、他のアクリル系モノマー中にGMAを多量に添加して溶液重合を行うと、エポキシ基自体の凝集力によって、比較的低分子量（10000未満）のエポキシ基含有アクリル樹脂しか得ることができず、より高分子量のエポキシ基含有アクリル樹脂を得ようとする、上記のような極度の粘度上昇やゲル化が起こりやすくなる。

## 【0051】

一方、上記GMAなどを用いて、エポキシ基含有アクリル樹脂の製造を水または非溶剤を媒体とした懸濁重合法で行うと、エポキシ基を多く含み、かつ、高分子量のエポキシ基含有アクリル樹脂を得ることができる。このエポキシ基含有アクリル樹脂は、モノマーが殆ど残留しないクリーンな樹脂であるとともに、重合系からの分離操作も容易であるので、製造工程が簡略になる。

## 【0052】

即ち、本発明1の硬化性樹脂組成物に用いられるエポキシ基を有する高分子ポリマー、好ましくはエポキシ基含有アクリル樹脂は、懸濁重合法で製造された高分子ポリマーであることが好ましい。懸濁重合法で製造されたエポキシ基を有する高分子ポリマー、好ましくはエポキシ基含有アクリル樹脂を用いることにより、本発明1の硬化性樹脂組成物の硬化物は、より優れた機械的強度や耐熱性を発現するものとなる。

## 【0053】

上記エポキシ基を有する高分子ポリマー、好ましくはエポキシ基含有アクリル樹脂は、重量平均分子量が10000以上であることが好ましい。エポキシ基を有する高分子ポリマー、好ましくはエポキシ基含有アクリル樹脂の重量平均分子量が10000未満であると、硬化性樹脂組成物の造膜性が不十分となって、硬化性樹脂組成物の硬化物の可撓性が十分に向上しないことがある。

## 【0054】

また、上記エポキシ基を有する高分子ポリマー、好ましくはエポキシ基含有アクリル樹脂は、そのエポキシ当量が200～1000であることが好ましい。エポキシ基を有する高分子ポリマー、好ましくはエポキシ基含有アクリル樹脂のエポキシ当量が200未満であると、硬化性樹脂組成物の硬化物の可撓性が十分に向上しないことがあり、逆にエポキシ基を有する高分子ポリマー、好ましくはエポキシ基含有アクリル樹脂のエポキシ当量が1000を超えると、硬化性樹脂組成物の硬化物の機械的強度や耐熱性が不十分となることがある。

## 【0055】

本発明1の硬化性樹脂組成物は、平均粒子径が3  $\mu$ mを超えるフィラーを含有していないことが必要である。

## 【0056】

本発明1の硬化性樹脂組成物が平均粒子径が3  $\mu$ mを超えるフィラーを含有していると、本発明1の硬化性樹脂組成物をビア孔を必要とする基板に用いる際に、レーザー加工時の貫通孔の真円度が落ち、上記フィラーによって、ビア孔の加工表面の平滑性が失われる。

## 【0057】

また、本発明1の硬化性樹脂組成物は、平均粒子径が3  $\mu$ m以下のフィラーを含有していても良いし、含有していなくても良い。

## 【0058】

上記平均粒子径が3  $\mu$ m以下のフィラーとしては、平均粒子径が3  $\mu$ m以下のものであれば如何なるフィラーであっても良く、特に限定されるものではないが、例えば、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカなどのシリカ、ガラス繊維、アルミナ微粒子などの無機フィラーや、低分子量の微粒子状有機物からなる有機フィラー等が挙げられ、なかでも、シリカが好適に用いられ、とりわけ、表面に疎水化処理が施された疎水性シリカがより好適

に用いられる。これらの平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下のフィラーは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0059】

本発明1の硬化性樹脂組成物中に上記平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下のフィラーを含有させる場合、平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下のフィラーの含有量は、前記多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂と前記エポキシ基を有する高分子ポリマーとの合計量100重量部に対し、平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下のフィラー0～10重量部であることが好ましい。

【0060】

多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂とエポキシ基を有する高分子ポリマーとの合計量100重量部に対する平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下のフィラーの含有量が10重量部を超えると、本発明1の硬化性樹脂組成物をビア孔を必要とする基板に用いる際に、レーザー加工時の貫通孔の真円度が落ち、上記フィラーによって、ビア孔の加工表面の平滑性が失われたり、硬化性樹脂組成物の粘度が高くなりすぎて、塗工性が阻害されることがある。

【0061】

本発明1の硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂組成物中に $20^\circ\text{C}$ における弾性率( $E'$ )が $1\times 10^5 \sim 1\times 10^8\text{ Pa}$ の低弾性率物質が非相溶で島状に分散していることが好ましい。

【0062】

硬化性樹脂組成物中に $20^\circ\text{C}$ における弾性率( $E'$ )が $1\times 10^5 \sim 1\times 10^8\text{ Pa}$ の低弾性率物質が非相溶で島状に分散していることにより、本発明1の硬化性樹脂組成物の硬化物は、海一島構造が形成され、より優れた機械的強度や耐熱性とより優れた可撓性とを兼備するもの、即ち、より優れた強靱性を発現するものとなる。

【0063】

上記低弾性率物質の $20^\circ\text{C}$ における弾性率( $E'$ )が $1\times 10^5\text{ Pa}$ 未満であると、硬化性樹脂組成物の硬化物の機械的強度や耐熱性が十分に向上しないことがあり、逆に上記低弾性率物質の $20^\circ\text{C}$ における弾性率( $E'$ )が $1\times 10^8\text{ Pa}$ を超えると、硬化性樹脂組成物の硬化物の可撓性が十分に向上しないことがある。また、上記低弾性率物質が硬化性樹脂組成物と相溶していると、硬化性樹脂組成物の硬化物に海一島構造が形成されないため、上記効果を十分に得られなくなることがある。

【0064】

上記低弾性率物質としては、 $20^\circ\text{C}$ における弾性率( $E'$ )が $1\times 10^5 \sim 1\times 10^8\text{ Pa}$ のものであって、硬化性樹脂組成物と相溶しないものであれば如何なる物質であっても良く、特に限定されるものではないが、例えば、各種熱可塑性樹脂、各種熱硬化性樹脂、各種ゴム(各種エラストマー)等が挙げられる。これらの低弾性率物質は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0065】

本発明2の硬化性樹脂組成物は、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂と、ナフタレン型エポキシ樹脂と、エポキシ樹脂用硬化剤とが混合されてなるエポキシ樹脂組成物中に、コアのガラス転移温度が $20^\circ\text{C}$ 以下であり、シェルのガラス転移温度が $40^\circ\text{C}$ 以上であるコアシェル構造のゴム粒子が含有されてなる。

【0066】

上記エポキシ樹脂組成物中に含有されるジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂とは、エポキシ基を有するジシクロペンタジエン骨格からなるエポキシ樹脂のことであり、このジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、疎水性に富むので、上記エポキシ樹脂組成物中にジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を含有させることにより、本発明2の硬化性樹脂組成物は、疎水化され、その硬化物は吸水率が低く、プレッシャークッカー試験等に代表される高温高湿の環境下においても高い疎水性を発現するものとなる。

【0067】

上記ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、重合度および/または軟化点が低いこと

が好ましい。このようなジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を用いることにより、本発明 2 の硬化性樹脂組成物を例えば接着性エポキシ樹脂ペーストとして用いる場合には、ペーストの流動性を高めることができ、また、本発明 2 の硬化性樹脂組成物を例えば接着性エポキシ樹脂シートとして用いる場合には、硬化前のシートに適度な柔軟性を付与して、割れにくくすることができる。

#### 【0068】

上記ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジシクロペンタジエンジオキシドやジシクロペンタジエン骨格を有するフェノールノボラックエポキシ樹脂等が挙げられる。これらのジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

#### 【0069】

上記エポキシ樹脂組成物中に含有されるナフタレン型エポキシ樹脂とは、エポキシ基を有するナフタレン骨格からなるエポキシ樹脂のことであり、本発明 2 においては、常温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂が好適に用いられる。ナフタレン型エポキシ樹脂は剛直なナフタレン骨格を有しているので、本発明 2 の硬化性樹脂組成物を例えば接着性エポキシ樹脂シートとして用いる場合、硬化後のシートが高温高湿下においても高い形状保持性を得ることができ、高い耐湿接着性を発現することができる。

#### 【0070】

本発明 2 の硬化性樹脂組成物を例えば接着性エポキシ樹脂ペーストとして用いる場合には、上記ナフタレン型エポキシ樹脂は粘度が低い方が好ましい。また、本発明 2 の硬化性樹脂組成物を例えば接着性エポキシ樹脂シートとして用いる場合にも、上記ナフタレン型エポキシ樹脂は、通常、異性体を含むため融点が常温以下となっているので、常温でシートの柔軟性を向上させて、硬化前のシートを割れにくくすることができるとともに、硬化速度を速くすることもできる。

#### 【0071】

上記常温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、1-グリシジルナフタレン、2-グリシジルナフタレン、1, 2-ジグリシジルナフタレン、1, 5-ジグリシジルナフタレン、1, 6-ジグリシジルナフタレン、1, 7-ジグリシジルナフタレン、2, 7-ジグリシジルナフタレン、トリグリシジルナフタレン、1, 2, 5, 6-テトラグリシジルナフタレン等が挙げられる。これらのナフタレン型エポキシ樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

#### 【0072】

上記ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂およびナフタレン型エポキシ樹脂に含有されるエポキシ基の数は、特に限定されるものではないが、1分子あたり平均1個以上であることが好ましく、より好ましくは1分子あたり平均2個以上である。ここで、1分子あたりのエポキシ基の数は、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂中のエポキシ基の総数またはナフタレン型エポキシ樹脂中のエポキシ基の総数をジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂の分子の総数またはナフタレン型エポキシ樹脂の分子の総数で除算して求めることができる。

#### 【0073】

上記エポキシ樹脂組成物中には、必要に応じて、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂およびナフタレン型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂やエポキシ基含有化合物が含有されていても良い。

#### 【0074】

本発明 1 および本発明 2 の硬化性樹脂組成物は、前記多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂中のエポキシ基や前記エポキシ基を有する高分子ポリマー中のエポキシ基や、上記エポキシ樹脂組成物中に含有されるジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂中のエポキシ基やナフタレン型エポキシ樹脂中のエポキシ基に作用して、多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂やエポキシ基を有する高分子ポリマーや、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂やナフタレン型エポキシ樹脂を硬化させるためのエポキシ樹脂用硬化剤

(以下、単に「硬化剤」と略記することもある)を含有する。

【0075】

本発明1の硬化性樹脂組成物および本発明2の硬化性樹脂組成物におけるエポキシ樹脂組成物は、上記エポキシ樹脂用硬化剤を含有するので、多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂やエポキシ基を有する高分子ポリマーや、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂やナフタレン型エポキシ樹脂が好ましくは加熱下で強固かつ速やかに硬化し、本発明1および本発明2の硬化性樹脂組成物の硬化物は、機械的強度、耐熱性、耐湿性、可撓性、耐冷熱サイクル性、耐ハンダリフロー性、寸法安定性等に優れ、高い接着信頼性や導通材料とした際の高い導通信頼性を発現するものとなる。

【0076】

上記エポキシ樹脂用硬化剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸などの加熱硬化型酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、ジシアンジアミドなどの潜在性硬化剤、カチオン系触媒型硬化剤等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂用硬化剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0077】

上記エポキシ樹脂用硬化剤のなかでも、常温で液状の加熱硬化型硬化剤や、多官能であり、当量的に添加量が少量で良いジシアンジアミドなどの潜在性硬化剤が好適に用いられる。このような硬化剤を用いることにより、本発明1および本発明2の硬化性樹脂組成物を用いて例えば接着性エポキシ樹脂シートを作製する場合、硬化前には常温で柔軟であってハンドリング性が良好なシートを得ることができる。これに対し、常温で固体であって当量的に添加量の多くなるフェノール系硬化剤は、シート自体の硬化前のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)がかなり上昇してしまい、初期に割れの発生するハンドリング性に劣るシートとなりやすいので、あまり好ましくない。

【0078】

上記常温で液状の加熱硬化型硬化剤の代表的なものとしては、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸などの酸無水物系硬化剤が挙げられ、なかでも、疎水化されていることから、メチルナジック酸無水物やトリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸が好適に用いられる。これに対し、メチルテトラヒドロ無水フタル酸やメチルヘキサヒドロ無水フタル酸は、耐水性が劣るので、あまり好ましくない。これらの酸無水物系硬化剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0079】

本発明1および本発明2の硬化性樹脂組成物においては、硬化速度や硬化物の物性等を調整するために、上記エポキシ樹脂用硬化剤とともに、硬化促進剤を併用しても良い。

【0080】

上記硬化促進剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、イミダゾール系硬化促進剤、3級アミン系硬化促進剤等が挙げられ、なかでも、硬化速度や硬化物の物性等の調整をするための反応系の制御をしやすことから、イミダゾール系硬化促進剤が好適に用いられる。これらの硬化促進剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0081】

上記イミダゾール系硬化促進剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、イミダゾールの1位をシアノエチル基で保護した1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールや、イソシアヌル酸で塩基性を保護した商品名「2MA-0K」(四国化成工業社製)等が挙げられる。これらのイミダゾール系硬化促進剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0082】

酸無水物系硬化剤と例えばイミダゾール系硬化促進剤などの硬化促進剤とを併用する場合は、酸無水物系硬化剤の添加量をエポキシ基に対して理論的に必要な当量以下とするこ

とが好ましい。酸無水物系硬化剤の添加量が必要以上に過剰であると、本発明 1 および本発明 2 の硬化性樹脂組成物の硬化物から水分により塩素イオンが溶出しやすくなる恐れがある。例えば、本発明 1 および本発明 2 の硬化性樹脂組成物の硬化物から熱水で溶出成分を抽出した際に、抽出水の pH が 4 ~ 5 程度まで低くなり、エポキシ樹脂から引き抜かれた塩素イオンが多量に溶出してしまうことがある。

#### 【0083】

また、アミン系硬化剤と例えばイミダゾール系硬化促進剤などの硬化促進剤とを併用する場合も、アミン系硬化剤の添加量をエポキシ基に対して理論的に必要な当量以下とすることが好ましい。アミン物系硬化剤の添加量が必要以上に過剰であると、本発明 1 および本発明 2 の硬化性樹脂組成物の硬化物から水分により塩素イオンが溶出しやすくなる恐れがある。例えば、本発明 1 および本発明 2 の硬化性樹脂組成物の硬化物から熱水で溶出成分を抽出した際に、抽出水の pH が塩基性となり、やはりエポキシ樹脂から引き抜かれた塩素イオンが多量に溶出してしまうことがある。

#### 【0084】

本発明 2 の硬化性樹脂組成物は、上述したエポキシ樹脂組成物中に、コア（芯材）のガラス転移温度が 20℃以下であり、シェル（外殻）のガラス転移温度が 40℃以上であるコアシェル構造のゴム粒子が含有されてなる。このようなゴム粒子を含有させることにより、本発明 2 の硬化性樹脂組成物の硬化物は、マトリックス樹脂であるエポキシ樹脂に対してゴム成分の安定的な相分離構造を形成させることができ、柔軟で優れた応力緩和性を発現するものとなる。

#### 【0085】

上記ゴム粒子は、ガラス転移温度が 20℃以下であるコアとガラス転移温度が 40℃以上であるシェルとからなるコアシェル構造を有する。なお、上記ゴム粒子は 2 層以上の複層構造からなるコアシェル構造の粒子であれば良く、3 層以上の複層構造からなるコアシェル構造の粒子である場合、シェルは最外殻を意味する。

#### 【0086】

上記ゴム粒子のコアのガラス転移温度が 20℃を超えると、本発明 2 の硬化性樹脂組成物の硬化物の応力緩和性が十分に向上しない。また、上記ゴム粒子のシェルのガラス転移温度が 40℃未満であると、ゴム粒子同士が融着（凝集）したり、エポキシ樹脂組成物中で分散不良が発生する。なお、上記ゴム粒子のシェルは、エポキシ樹脂と非相溶であるか、または、若干の架橋によるゲル化がなされていて、エポキシ樹脂に溶解しないものであることが好ましい。

#### 【0087】

このようなゴム粒子を構成する樹脂成分としては、コアのガラス転移温度を 20℃以下、シェルのガラス転移温度を 40℃以上とし得るものであれば如何なる樹脂成分であっても良く、特に限定されるものではないが、ガラス転移温度の設計範囲が広いことから、通常はアルリル系樹脂が好適に用いられる。これらの樹脂成分は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

#### 【0088】

また、ゴム粒子のシェルは、エポキシ樹脂中のエポキシ基と反応する官能基を有していても良い。エポキシ基と反応する官能基としては、特に限定されるものではないが、例えば、アミノ基、ウレタン基、イミド基、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基等が挙げられ、なかでも、常温ではエポキシ基と反応せず、本発明 2 の硬化性樹脂組成物の濡れ性の低下や貯蔵安定性の低下を来さないことから、水酸基やエポキシ基が好適に用いられる。これらのエポキシ基と反応する官能基は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

#### 【0089】

上記ゴム粒子は、特に限定されるものではないが、平均粒子径が 30  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。ゴム粒子の平均粒子径が 30  $\mu\text{m}$  を超えると、本発明 2 の硬化性樹脂組成物の硬化物の応力緩和性が十分に向上しないことがある。また、本発明 2 の硬化性樹脂組

成物を例えば接着性エポキシ樹脂ペーストとして用いる場合、流動性が不十分となって、塗工性や間隙部への充填性が阻害されることがあり、また、本発明2の硬化性樹脂組成物を例えば接着性エポキシ樹脂シートとして用いる場合、薄膜のシート成形が困難となることがある。

#### 【0090】

このようなゴム粒子の市販品としては、特に限定されるものではないが、例えば、根上工業社製の商品名「パラクロンRP-101」、「パラクロンRP-103」、「パラクロンRP-412」などの「パラクロン」シリーズ、ガンツ化成社製の商品名「スタフィロイドIM-101」、「スタフィロイドIM-203」、「スタフィロイドIM-301」、「スタフィロイドIM-401」、「スタフィロイドIM-601」、「スタフィロイドAC-3355」、「スタフィロイドAC-3364」、「スタフィロイドAC-3816」、「スタフィロイドAC-3832」、「スタフィロイドAC-4030」などの「スタフィロイド」シリーズ、ゼオン化成社製の商品名「ゼオンF351」などの「ゼオン」シリーズ、三菱レーヨン社製の商品名「メタブレンC-140A」、「メタブレンC-201A」、「メタブレンC-215A」、「メタブレンC-223A」、「メタブレンC-303A」、「メタブレンC-323A」、「メタブレンC-102」、「メタブレンC-132」、「メタブレンC-202」、「メタブレンE-901」、「メタブレンW-341」、「メタブレンW-300A」、「メタブレンW-450A」、「メタブレンS-2001」、「メタブレンSX-005」、「メタブレンSX-006」、「メタブレンSRK200」などの「メタブレン」シリーズ等が挙げられる。また、予めゴム粒子を分散させたエポキシ樹脂の市販品としては、特に限定されるものではないが、例えば、日本触媒社製の商品名「エポセットBPA-828」、「エポセットBPF-807」などの「エポセット」シリーズ等が挙げられる。これらのゴム粒子や予めゴム粒子を分散させたエポキシ樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

#### 【0091】

本発明2の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂が含まれていても良い。

#### 【0092】

上記熱可塑性樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、酢酸ビニル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル系共重合体、アクリル系樹脂、ポリビニルブチラル樹脂などのポリビニルアセタール系樹脂、スチレン系樹脂、飽和ポリエステル系樹脂、熱可塑性ウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ケトン系樹脂、ノルボルネン系樹脂、スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

#### 【0093】

上記熱硬化性樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、尿素樹脂、メラミン樹脂などのアミノ系樹脂、フェノール系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、熱硬化性ウレタン系樹脂、前記ペンタジエン型エポキシ樹脂およびナフタレン型エポキシ樹脂以外のエポキシ系樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂、アミノアルキド系樹脂等が挙げられる。これらの熱硬化性樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。また、上記熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂は、それぞれ単独で用いられても良いし、両者が併用されても良い。

#### 【0094】

本発明2の硬化性樹脂組成物を例えばペースト状の接着性エポキシ樹脂ペーストとして用いる場合、上記熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂は、増粘剤として機能する。この際、ペーストの粘度が極端に高くない限り、上記熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂の重量平均分子量は特に限定されるものではない。また、必要に応じて、溶剤を添加してペーストの粘度を調整しても良い。

#### 【0095】



本発明 2 の硬化性樹脂組成物を例えばセパレーター（離型シートや離型紙）上でシート状に成形した接着性エポキシ樹脂シートとして用いる場合、良好なシート形状を確保するために、上記熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂は、比較的高いガラス転移温度を有する高分子量重合体であることが好ましい。この際、上記熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂は、特に限定されるものではないが、重量平均分子量が 10000 以上であることが好ましく、より好ましくは 100000 以上である。熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂の重量平均分子量が 10000 未満であると、シート自体の凝集力が不足して、シート上に塗工した接着剤や塗料等の塗工物をはじきやすくなったり、セパレーターを剥離する際にシート自体が凝集破壊を起こすことがある。

#### 【0096】

上記熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂は、エポキシ基と反応する官能基を有していることが好ましい。熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂がエポキシ基と反応する官能基を有していることにより、本発明 2 の硬化性樹脂組成物の硬化物は、より優れた機械的強度や耐熱性を発現するものとなる。

#### 【0097】

上記エポキシ基と反応する官能基としては、特に限定されるものではないが、例えば、アミノ基、ウレタン基、イミド基、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基等が挙げられる。これらのエポキシ基と反応する官能基は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

#### 【0098】

本発明 2 の硬化性樹脂組成物を溶剤で粘度調整した接着性エポキシ樹脂ペーストとして用いたり、溶剤キャスト法により成形する接着性エポキシ樹脂シートとして用いる場合、上記エポキシ基と反応する官能基のなかでも、溶剤を乾燥させるための 110℃程度の温度ではエポキシ基と反応せず、150～230℃程度の温度でエポキシ基と反応する水酸基やエポキシ基を用いることが好ましい。水酸基やエポキシ基を有する樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルブチラル樹脂やエポキシ基含有アクリル樹脂等が挙げられる。

#### 【0099】

エポキシ基と反応する官能基としてアミノ基やカルボキシル基等を用いると、本発明 2 の硬化性樹脂組成物を溶剤で粘度調整した接着性エポキシ樹脂ペーストとして用いたり、溶剤キャスト法により成形する接着性エポキシ樹脂シートとして用いる場合、溶剤を乾燥させるための 110℃程度の温度でエポキシ基と反応してしまうため、乾燥時もしくは成形時にペーストやシートが半硬化状態（B ステージ状態）となってしまう、ペーストの塗工性が阻害されたり、ペーストやシートの被着体に対する密着性や耐湿接着性等が低下することがある。

#### 【0100】

また、1 つの熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂が有するエポキシ基と反応する官能基の当量は、特に限定されるものではないが、10000 以下であることが好ましく、より好ましくは 1000 以下である。このような当量のエポキシ基と反応する官能基を有する熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を用いることにより、本発明 2 の硬化性樹脂組成物の硬化物は、架橋密度の高いネットワークを形成することができる。なお、上記エポキシ基と反応する官能基の当量とは、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂の重量平均分子量を 1 つの熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂に存在するエポキシ基と反応する官能基の総数で除算した値である。

#### 【0101】

本発明 1 の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、本発明 2 の硬化性樹脂組成物に含有される前記コアのガラス転移温度が 20℃以下であり、シェルのガラス転移温度が 40℃以上であるコアシェル構造のゴム粒子や、本発明 2 の硬化性樹脂組成物に含有されていても良い上記熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂が含有されていても良い。

#### 【0102】

本発明 2 の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、本発明 1 の硬化性樹脂組成物に含有

される前記エポキシ基を有する高分子ポリマーが含有されていても良い。また、本発明 2 の硬化性樹脂組成物は、平均粒子径が  $3\ \mu\text{m}$  を超えるフィラーを含有していないことが好ましい。

#### 【0103】

本発明 1 および本発明 2 の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、例えば、密着性向上剤、pH 調整剤、イオン捕捉剤、粘度調整剤、揺変性付与剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、脱水剤、難燃剤、帯電防止剤、防黴剤、防腐剤、溶剤等の各種添加剤の 1 種類もしくは 2 種類以上が添加されていても良い。

#### 【0104】

密着性向上剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が挙げられ、なかでも、シランカップリング剤が好適に用いられる。これらの密着性向上剤は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

#### 【0105】

上記シランカップリング剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、アミノシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、ウレイドシランカップリング剤、イソシアネートシランカップリング剤、ビニルシランカップリング剤、アクリルシランカップリング剤、ケチミンシランカップリング剤等が挙げられ、なかでも、硬化速度やエポキシ樹脂との親和性の観点から、アミノシランカップリング剤が好適に用いられる。これらのシランカップリング剤は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

#### 【0106】

上記密着性向上剤の添加量は、特に限定されるものではないが、本発明 1 または本発明 2 の硬化性樹脂組成物 100 重量部に対し、密着性向上剤 20 重量部以下であることが好ましい。本発明 1 または本発明 2 の硬化性樹脂組成物 100 重量部に対する密着性向上剤の添加量が 20 重量部を超えると、硬化性樹脂組成物を例えば接着性エポキシ樹脂シートとして用いる場合、硬化前のシートの強度や凝集力が弱くなりすぎる可能性がある。

#### 【0107】

pH 調整剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、シリカなどの酸性フィラーや炭酸カルシウムなどのアルカリ性フィラー等が挙げられる。これらの pH 調整剤は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

#### 【0108】

イオン捕捉剤としては、イオン性不純物の量を低減させ得るものであれば良く、特に限定されるものではないが、例えば、アルミノ珪酸塩、含水酸化チタン、含水酸化ビスマス、リン酸ジルコニウム、リン酸チタン、ハイドロタルサイト、モリブドリン酸アンモニウム、ヘキサシアノ亜鉛、有機系イオン交換樹脂等や、高温での特性が優れるイオン捕捉剤として市販されている東亜合成社製の商品名「IXE」シリーズ等が挙げられる。これらのイオン捕捉剤は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

#### 【0109】

上記イオン捕捉剤の添加量は、特に限定されるものではないが、本発明 1 または本発明 2 の硬化性樹脂組成物 100 重量部に対し、イオン捕捉剤 10 重量部以下であることが好ましい。本発明 1 または本発明 2 の硬化性樹脂組成物 100 重量部に対するイオン捕捉剤の添加量が 10 重量部を超えると、硬化性樹脂組成物の硬化速度が極端に遅くなることがある。

#### 【0110】

本発明 1 および本発明 2 の硬化性樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、ホモディスパー、万能ミキサー、バンバリーミキサー、ニーダー、2 本ロール、3 本ロール、押出機等の公知の各種混練機を単独で用いるかまたは併用して、それぞれの必須成分の各所定量と、含有されていても良い各種成分の各所定量と、添加されていても良い各種添加剤の 1 種類もしくは 2 種類以上の各所定量とを、常温下もしくは加熱下

で、常圧下、減圧下、加圧下もしくは不活性ガス気流下等の条件下で均一に混練することにより、所望の硬化性樹脂組成物を製造することができる。なお、エポキシ樹脂用硬化剤が加熱硬化型硬化剤や潜在性硬化剤である場合、上記製造方法で良いが、エポキシ樹脂用硬化剤が常温硬化型硬化剤である場合、エポキシ樹脂用硬化剤の添加は硬化性樹脂組成物またはそれを用いた最終製品の使用直前であることが好ましい。

#### 【0111】

こうして得られる本発明1および本発明2の硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂組成物の硬化物の溶出成分を110℃の熱水で抽出した際の抽出水のpHが5.0以上8.5未満であることが好ましい。

#### 【0112】

本発明1および本発明2の硬化性樹脂組成物の硬化物の溶出成分を110℃の熱水で抽出した際の抽出水のpHが5.0未満であるか、8.5以上であると、硬化物表面および近傍に酸性物質やアルカリ性物質が流出して、アルミや銅などの電極金属の腐食を引き起こしたり、硬化物中で加水分解等により生じた酸を触媒とする塩素引き抜き反応が起こって塩素イオンが流出し、信頼性を損なったりすることがある。

#### 【0113】

本発明1および本発明2の硬化性樹脂組成物の用途は、特に限定されるものではないが、例えば、接着性エポキシ樹脂ペースト、接着性エポキシ樹脂シート、導電接続ペースト、導電接続シート等に加工作され、電子材料の固定等に好適に使用される。また、上記硬化性樹脂組成物をワニス状に仕上げて、スピンコートなどの塗布方法により、シリコンウエハー等に薄膜形成させて接着剤として使用しても良い。

#### 【0114】

本発明1および本発明2の硬化性樹脂組成物にはフラックス剤を添加しておいても良い。上記フラックス剤は、失活性フラックス剤であることが好ましい。上記硬化性樹脂組成物は、平均粒子径が大きいフィラーを含有していないので、実質的にノンフィラーペーストやノンフィラーシートとして用いることができ、硬化物もpHが中性域となるように設計されているので、導電接続用のフラックス剤含有ペーストまたはフラックス剤含有シートとして適している。

#### 【0115】

本発明1および本発明2の硬化性樹脂組成物は、ペースト状であれば、例えば、半導体パッケージ用封止剤、QFN用封止剤、一体成型型CSP用封止剤などのような封止剤として用いることができる。また、上記硬化性樹脂組成物が実質的にノンフィラーペーストであれば、スクリーン印刷法でウエハーに直接塗工した後、研磨することにより、ウエハー上で回路を封止することもできる。さらに、スクリーン印刷法でウエハーに直接塗工することにより、ウエハー上でオーバーコート剤として用いることもできる。

#### 【0116】

また、本発明1および本発明2の硬化性樹脂組成物は、シート状に成形されると、半導体チップ固定用の接着シートとして用いることができる。

#### 【0117】

本発明3の接着性エポキシ樹脂ペーストは、上述した本発明1または本発明2の硬化性樹脂組成物からなる。本発明1および本発明2の硬化性樹脂組成物は、本来的に接着性を有するので、容易に本発明3の接着性エポキシ樹脂ペーストとなり得る。本発明3の接着性エポキシ樹脂ペーストは、本発明1または本発明2の硬化性樹脂組成物を製造する際に、必要に応じて、粘度調整剤や揺変性付与剤等を用いて、硬化性樹脂組成物をペースト状に仕上げることににより、容易に得ることができる。

#### 【0118】

本発明4の接着性エポキシ樹脂シートは、本発明1または本発明2の硬化性樹脂組成物がシート状に成形されてなる。

#### 【0119】

本発明 1 または本発明 2 の硬化性樹脂組成物をシート状に成形する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、押出機による押出成形法、硬化性樹脂組成物を溶剤で希釈して硬化性樹脂組成物溶液を調製し、この溶液をセパレーター上にキャストした後、溶剤を乾燥させる溶液キャスト法等が挙げられ、なかでも、高温を必要としないことから、溶液キャスト法が好適に用いられる。

#### 【0120】

本発明 4 の接着性エポキシ樹脂シートは、接着性エポキシ樹脂シートを昇温速度  $45^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で昇温したときに現れる貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が  $1 \times 10^3 \text{ Pa}$  を超えることが好ましい。接着性エポキシ樹脂シートの上記貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が  $1 \times 10^3 \text{ Pa}$  以下であると、接着性エポキシ樹脂シートの加熱硬化時に接着性エポキシ樹脂シートと被着体との接着界面にボイドが発生することがある。

#### 【0121】

本発明 4 の接着性エポキシ樹脂シートは、動的粘弾性に基づく  $\tan \delta$  のピーク温度が、硬化前は  $-20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$  の範囲にあり、硬化後は  $120^{\circ}\text{C}$  以上であることが好ましく、より好ましくは、硬化前は  $0 \sim 35^{\circ}\text{C}$  の範囲にあり、硬化後は  $160^{\circ}\text{C}$  以上である。ここで、 $\tan \delta$  とは、動的粘弾性測定 (測定周波数:  $10 \text{ Hz}$ 、昇温速度:  $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ) によって求められる力学的損失正接で表される値である。また、ここで、硬化前とは、所定の温度以上に加熱されることによって接着性エポキシ樹脂シートが熱硬化する前の状態を言い、硬化後とは、接着性エポキシ樹脂シートが熱硬化した後の状態を言う。なお、本発明 4 の接着性エポキシ樹脂シートは、一般に、 $20 \sim 230^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で熱硬化する。

#### 【0122】

このような  $\tan \delta$  のピーク温度を有することにより、本発明 4 の接着性エポキシ樹脂シートは、常温領域で柔軟であって、しかも取り扱い性に優れ、かつ、常温で粘着性を有するものとなり、熱プレスすることなく、被着体同士を常温領域で貼り合わせることができるとともに、熱オープン等で加熱硬化 (後養生) することによって高い接着信頼性を発現することができる。即ち、本発明 4 の接着性エポキシ樹脂シートは、硬化前は常温で粘着性を有し、加熱による硬化後は優れた物性を発現するものであるもので、粘着性を有するシートによって貼り合わせ、位置決めや仮固定をすることができるとともに、後で加熱することによって優れた接着力などの物性を発現し、接着性シートとして十分な接着信頼性を発現することができる。

#### 【0123】

接着性エポキシ樹脂シートの硬化前の  $\tan \delta$  のピーク温度が  $-20^{\circ}\text{C}$  未満であると、接着性エポキシ樹脂シートの凝集力が不十分となるために、セパレーターから剥がれにくくなったり、接着性エポキシ樹脂シート中に後述する導電性微粒子を含有させて導電接続シートを作製する際に、導電性微粒子を配置するために設けた貫通孔にエポキシ樹脂が流れ込んで貫通孔が埋まってしまうことがあり、逆に接着性エポキシ樹脂シートの硬化前の  $\tan \delta$  のピーク温度が  $40^{\circ}\text{C}$  を超えると、接着性エポキシ樹脂シート中に導電性微粒子を含有させて導電接続シートを作製する際に、常温での導電性微粒子に対する粘着性が不十分となって、導電性微粒子を保持することが困難になることがある。

#### 【0124】

また、接着性エポキシ樹脂シートの硬化後の  $\tan \delta$  のピーク温度が  $120^{\circ}\text{C}$  未満であると、プレッシャークッカー試験等に代表される高温高湿の環境下では、硬化した接着性エポキシ樹脂シートが軟化して、接着信頼性が低下することがある。

#### 【0125】

本発明 4 の接着性エポキシ樹脂シートは、硬化後の線膨張係数が  $10 \sim 200 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  であることが好ましく、より好ましくは  $20 \sim 150 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  であり、さらに好ましくは  $30 \sim 100 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  である。

#### 【0126】

接着性エポキシ樹脂シートの硬化後の線膨張係数が  $10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  未満であると、接着

性エポキシ樹脂シート中に導電性微粒子を含有させて導電接続シートを作製した際に、接着性エポキシ樹脂シートと導電性微粒子との線膨張の差が大きくなって、導電接続シートに熱サイクル等がかかった場合、導電性微粒子の線膨張に追従することができず、高い導通信頼性を維持することが困難となる場合があり、逆に接着性エポキシ樹脂シートの硬化後の線膨張率が200ppm/℃を超えると、接着性エポキシ樹脂シート中に導電性微粒子を含有させて導電接続シートを作製した際に、熱サイクル等がかかった場合、対向する電極間が拡がりすぎて導電性微粒子が電極から離れてしまい、導通不良の原因になることがある。

#### 【0127】

本発明5の導電接続ペーストは、前記本発明3の接着性エポキシ樹脂ペースト中に導電性微粒子が含有されてなる。

#### 【0128】

本発明6の導電接続シートは、上記本発明4の接着性エポキシ樹脂シート中に導電性微粒子が含有されてなり、かつ、上記導電性微粒子の少なくとも一部が接着性エポキシ樹脂シートから露出している。

#### 【0129】

本発明7の導電接続シートは、上記本発明4の接着性エポキシ樹脂シート中にシートの厚みよりも小さい導電性微粒子が埋設されてなる。

#### 【0130】

本発明5の導電接続ペースト、および、本発明6および本発明7の導電接続シートに用いられる導電性微粒子としては、導電性を有している微粒子であれば良く、特に限定されるものではないが、例えば、金属、カーボンブラックなどの導電性無機物、導電性高分子からなるもの、樹脂からなる高分子量重合体、非導電性無機物や非導電性高分子等の最外層にメッキ処理等の方法によって導電被覆膜を設けたもの、導電性無機物や導電性高分子等の最外層にさらに導電被覆膜を設けたもの等が挙げられ、なかでも、適度な弾性、柔軟性、形状回復性等を有する球状のものを得られやすいことから、高分子量重合体からなるコア（芯材）の表面に導電被覆膜が形成されてなる導電性微粒子が好適に用いられる。これらの導電性微粒子は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

#### 【0131】

上記導電被覆膜は、特に限定されるものではないが、金属からなるものであることが好ましい。導電被覆膜形成用の金属としては、特に限定されるものではないが、例えば、ニッケル、金、銀、アルミニウム、銅、錫、ハンダ等が挙げられる。この導電被覆膜は、電極との接触抵抗、導電性および酸化劣化しないこと等を考慮すると、最外層に金を用いた導電被覆膜であることが好ましい。また、導電被覆膜は、複層化のためのバリア層やコアと金属との密着性を向上させるためのニッケル層を有していることが好ましい。

#### 【0132】

上記導電被覆膜の厚みは、十分な導通と剥がれない程度の皮膜強度が得られれば良く、特に限定されるものではないが、0.4μm以上であることが好ましく、より好ましくは1μm以上であり、さらに好ましくは2μm以上である。また、コアの直径は、コアの特性が失われない程度であれば良く、特に限定されるものではないが、導電性微粒子の直径の1/5以下であることが好ましい。

#### 【0133】

導電性微粒子のコアとなる高分子量重合体としては、特に限定されるものではないが、例えば、尿素樹脂、メラミン樹脂などのアミノ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル系共重合体、スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体、ポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂などの熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂、架橋樹脂、有機無機ハイブリッド重合体等が挙げられ、なかでも、耐熱性に優れることから、架橋樹脂が好適に用いられる。これらの高分子量重合体は、必要に応じて、充填物を含有していても良い。また、これらの高分子量重合体は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

## 【0134】

上記導電性微粒子は、特に限定されるものではないが、平均粒子径、粒子径のアスペクト比、粒子径のCV値（変動係数）、抵抗値、圧縮回復率、線膨張係数およびK値が、それぞれ下記のような範囲内にあることが好ましい。

## 【0135】

導電性微粒子の平均粒子径は、 $10 \sim 800 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $15 \sim 300 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $20 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $40 \sim 80 \mu\text{m}$ である。なお、導電性微粒子の平均粒子径とは、任意の100個の導電性微粒子を顕微鏡で観察することにより得られたものである。

## 【0136】

導電性微粒子の平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ 未満であると、電極や基板の平滑性の精度の問題から導電性微粒子が電極と接触しにくくなって導通不良を起こすことがあり、逆に導電性微粒子の平均粒子径が $800 \mu\text{m}$ を超えると、微細間隔の電極に対応できずに隣接電極をショートさせてしまうことがある。

## 【0137】

導電性微粒子の粒子径のアスペクト比は、1.3未満であることが好ましく、より好ましくは1.1未満であり、さらに好ましくは1.05未満である。なお、導電性微粒子の粒子径のアスペクト比とは、導電性微粒子の平均長径を平均短径で除算して求めた値である。

## 【0138】

導電性微粒子の粒子径のアスペクト比が1.3以上であると、導電性微粒子が不揃いとなるため、短径部分が電極に届きにくくなって導通不良を起こすことがある。一般に導電性微粒子は粒子径のアスペクト比が高いものが多いので、本発明で用いられる導電性微粒子は、変形可能な状態で表面張力を利用する等の方法により球形化处理を施して球状にしたものであることが好ましい。

## 【0139】

導電性微粒子の粒子径のCV値（変動係数）は、5%以下であることが好ましく、より好ましくは2%以下であり、さらに好ましくは1%以下である。なお、導電性微粒子の粒子径のCV値とは、下記計算式に示すように、粒子径の標準偏差を平均粒子径で除算し、100を乗ずることによって求めた値である。

粒子径のCV値(%) = (粒子径の標準偏差 / 平均粒子径) × 100

## 【0140】

導電性微粒子の粒子径のCV値が5%を超えると、粒子径が不揃いとなるため、小さい導電性微粒子が電極に届きにくくなって導通不良を起こすことがある。通常の導電性微粒子は粒子径のCV値が大きいため、本発明で用いられる導電性微粒子は、分級等により粒子径を揃えたものであることが好ましい。特に粒子径が $200 \mu\text{m}$ 以下の微粒子は精度良く分級することが困難であるため、篩分級、気流分級、湿式分級等を組み合わせて分級することが好ましい。

## 【0141】

導電性微粒子の抵抗値は、平均粒子径の10%を圧縮した時、 $1 \Omega$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.3 \Omega$ 以下であり、さらに好ましくは $0.05 \Omega$ 以下であり、特に好ましくは $0.01 \Omega$ 以下である。

## 【0142】

導電性微粒子の抵抗値が $1 \Omega$ を超えると、十分な電流値を確保することが困難となり、高い電圧に耐えることが困難となるため、素子が正常に作動しなくなることがある。また、導電性微粒子の抵抗値が $0.05 \Omega$ 以下であると、電流駆動型の素子でも高い導通信頼性を保ったまま対応が可能になる等、著しく効果が高まる。

## 【0143】

導電性微粒子の圧縮回復率は、5%以上であることが好ましく、より好ましくは20%以上であり、さらに好ましくは50%以上であり、特に好ましくは80%以上である。な

お、ここで導電性微粒子の圧縮回復率とは、20℃の雰囲気下、10%の圧縮変形状態における形状回復率のことであり、特公平7-95165号公報に記載の方法に準拠して、微小圧縮試験器（例えば、島津製作所社製の商品名「PCT-200」）を用いて、ダイヤモンド製の直径50μmの円柱の平滑端面で、導電性微粒子を圧縮速度0.28mN/秒、原点荷重値1.0mN、反転荷重値10mNの条件で圧縮し、反転の点までの変位差の比を%で表した値である。

#### 【0144】

導電性微粒子の圧縮回復率が5%未満であると、衝撃等により対向する電極間が瞬間的に広がった際に、それに追従することができず、瞬間的に導通が不安定になることがある。

#### 【0145】

導電性微粒子の線膨張係数は、10~200ppm/℃であることが好ましく、より好ましくは20~150ppm/℃であり、さらに好ましくは30~100ppm/℃である。なお、導電性微粒子の線膨張係数は、公知の方法によって測定することができる。

#### 【0146】

導電性微粒子の線膨張係数が10ppm/℃未満であると、導電性微粒子を例えば本発明4の接着性エポキシ樹脂シート中に含有させて、本発明6または本発明7の導電接続シートとした際に、導電性微粒子と接着性エポキシ樹脂シートとの線膨張の差が大きくなるため、熱サイクル等がかかった時に接着性エポキシ樹脂シートの伸びに追従することが困難となって、導通が不安定になることがあり、逆に導電性微粒子の線膨張係数が200ppm/℃を超えると、導電接続シートが基板に粘着により接着されている場合には、熱サイクル等がかかった時に電極間が広がりすぎて、その粘着による接着部分が破壊されて電極の接続部に応力が集中するため、導通不良等を起こすことがある。

#### 【0147】

導電性微粒子のK値は、400~15000N/mm<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは1000~10000N/mm<sup>2</sup>であり、さらに好ましくは2000~8000N/mm<sup>2</sup>であり、特に好ましくは3000~6000N/mm<sup>2</sup>である。なお、導電性微粒子のK値は、特公平7-95165号公報に記載されているように、 $(3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$ （単位はN/mm<sup>2</sup>）で定義され、球体の硬さを普遍的かつ定量的に表す値である。具体的には、上記公報に記載の方法に準拠して、微小圧縮試験器（例えば、島津製作所社製の商品名「PCT-200」）を用いて、ダイヤモンド製の直径50μmの円柱の平滑端面で、導電性微粒子を圧縮硬度0.27g/秒、最大試験荷重10gの条件で圧縮して算出される値である。ここで、Fは10%圧縮変形における荷重値（N）、Sは10%圧縮変形における圧縮変位（mm）、Rは半径（mm）を示す。

#### 【0148】

導電性微粒子のK値が400N/mm<sup>2</sup>未満であると、対向する電極に導電性微粒子が十分に食い込むことができないため、電極表面が酸化されている場合等には導通がとれなかったり、接触抵抗が大きくなって、導通信頼性が低下したりすることがあり、逆に導電性微粒子のK値が15000N/mm<sup>2</sup>を超えると、対向電極で挟み込んだ際に電極に局部的に過度の圧力がかかって素子が破壊されたり、粒子径の大きな導電性微粒子のみによって電極間のギャップが決まってしまう、粒子径の小さい導電性微粒子が電極に届かず導通不良の原因になったりすることがある。

#### 【0149】

本発明5の導電接続ペーストは、前記本発明3の接着性エポキシ樹脂ペースト中に上記導電性微粒子の所定量を添加し、均一に混練することにより、作製することができる。

#### 【0150】

本発明6および本発明7の導電接続シートは、前記本発明4の接着性エポキシ樹脂シート中に上記導電性微粒子の所定量を含有させ、配置もしくは埋設することにより、作製することができる。

#### 【0151】

上記導電接続シートの作製に用いられる接着性エポキシ樹脂シートの厚みは、導電性微粒子の平均粒子径の  $1/2 \sim 2$  倍であることが好ましく、より好ましくは  $2/3 \sim 1.5$  倍であり、さらに好ましくは  $3/4 \sim 1.3$  倍であり、特に好ましくは  $4/5 \sim 1.2$  倍である。

#### 【0152】

接着性エポキシ樹脂シートの厚みが導電性微粒子の平均粒子径の  $1/2$  倍未満であると、接着性エポキシ樹脂シートが電極基板を支持することが困難となることがあり、逆に接着性エポキシ樹脂シートの厚みが導電性微粒子の平均粒子径の 2 倍を超えると、導電性微粒子が電極に届かず導通不良の原因となることがある。特に、素子および基板の電極上にバンプがある場合、接着性エポキシ樹脂シートの厚みは導電性微粒子の平均粒子径の 1 倍以上であることが好ましく、逆に素子および基板の電極上にバンプがない場合、接着性エポキシ樹脂シートの厚みは導電性微粒子の平均粒子径の 1 倍以下であることが好ましい。

#### 【0153】

上記導電接続シートの作製に用いられる接着性エポキシ樹脂シートには、導電性微粒子を配置するための貫通孔が設けられていることが好ましい。上記貫通孔を設ける位置は、特に限定されるものではなく、導通対象である基板やチップに応じて適宜選択されれば良く、導通すべき対向する基板の電極と同じ位置に任意に設けることができる。

#### 【0154】

上記貫通孔は、特に限定されるものではないが、平均孔径、孔径のアスペクト比および孔径の CV 値が、それぞれ下記のような範囲内にあることが好ましい。

#### 【0155】

貫通孔の平均孔径は、導電性微粒子の平均粒子径の  $1/2 \sim 2$  倍であることが好ましく、より好ましくは  $2/3 \sim 1.3$  倍であり、さらに好ましくは  $4/5 \sim 1.2$  倍であり、特に好ましくは  $9/10 \sim 1.1$  倍である。貫通孔の平均孔径が導電性微粒子の平均粒子径の  $1/2$  未満であるか、または、2 倍を超えると、埋設された導電性微粒子が貫通孔からズレやすくなることがある。

#### 【0156】

貫通孔の孔径のアスペクト比は、2 未満であることが好ましく、より好ましくは 1.5 以下であり、さらに好ましくは 1.3 以下であり、特に好ましくは 1.1 以下である。貫通孔の孔径のアスペクト比が 2 以上であると、配置された導電性微粒子が貫通孔からズレやすくなることがある。なお、貫通孔の孔径のアスペクト比とは、孔径の平均長径を平均短径で除算して求めた値である。

#### 【0157】

貫通孔の孔径の CV 値は、10% 以下であることが好ましく、より好ましくは 5% 以下であり、さらに好ましくは 2% 以下であり、特に好ましくは 1% 以下である。貫通孔の孔径の CV 値が 10% を超えると、孔径が不揃いとなって、配置された導電性微粒子が貫通孔からズレやすくなることがある。なお、貫通孔の孔径の CV 値とは、下記計算式に示すように、孔径の標準偏差を平均孔径で除算し、100 を乗ずることによって求めた値である。

$$\text{孔径の CV 値 (\%)} = (\text{孔径の標準偏差} / \text{平均孔径}) \times 100$$

#### 【0158】

上記導電接続シートの作製に用いられる接着性エポキシ樹脂シートに上記貫通孔を設け、この貫通孔に導電性微粒子を配置する際に、接着性エポキシ樹脂シート自体に粘着性が付与されている場合には、この貫通孔の周囲の粘着性によって、導電性微粒子に対する接着性を得ることができ、室温領域付近で高い導電性微粒子の保持性を確保することができる。

#### 【0159】

また、接着性エポキシ樹脂シートに設けられた貫通孔に導電性微粒子を配置する方法としては、例えば、貫通孔を通して導電性微粒子を吸引する方法、貫通孔の上で導電性微粒



子を押圧する方法等が挙げられる。

【0160】

本発明6の導電接続シートは、本発明4の接着性エポキシ樹脂シート中に導電性微粒子が含有されてなり、即ち、本発明4の接着性エポキシ樹脂シート中の任意の位置に多数の導電性微粒子が配置されてなり、かつ、導電性微粒子の少なくとも一部が接着性エポキシ樹脂シートから露出しているものである。

【0161】

このような構成の導電接続シートとすることにより、微細な対向する電極を導通するに際し、隣接する電極間のリークがなく、信頼性の高い導通を短時間で容易に行うことができる。

【0162】

なお、導電性微粒子が配置される位置は、導電性微粒子の少なくとも一部が接着性エポキシ樹脂シートの片面のみに露出するように配置されていても良いし、導電性微粒子の少なくとも一部が接着性エポキシ樹脂シートの両面に露出するように配置されていても良い。

【0163】

本発明7の導電接続シートは、本発明4の接着性エポキシ樹脂シート中にシートの厚みよりも小さい導電性微粒子が埋設されてなるものである。本発明7の導電接続シートにおいては、シートの厚みよりも小さい導電性微粒子の少なくとも一部が接着性エポキシ樹脂シートの片面もしくは両面に露出していても良いし、露出していなくても良い。

【0164】

接着性エポキシ樹脂シートに貫通孔が設けられていない場合、接着性エポキシ樹脂シートの上でシートの厚みよりも小さい導電性微粒子を押圧することによって埋設しても良い。この際、接着性エポキシ樹脂シート自体に粘着性が付与されている場合には、その粘着性によって導電性微粒子が安定に保持された状態で埋設される。なお、接着性エポキシ樹脂シートの粘着性が弱い場合には、接着性エポキシ樹脂シートが硬化しない程度の加熱を行って、接着性エポキシ樹脂シートの粘着性を高めても良い。また、埋設された導電性微粒子は、接着性エポキシ樹脂シートの内部に重心があることが好ましい。このことにより、導電性微粒子を安定した状態で埋設することができる。

【0165】

本発明8の導電接続シートは、可塑剤の添加によって粘着性が付与される樹脂および常温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂を含有する粘着性樹脂組成物からなる粘着性樹脂シートと導電性微粒子とによって形成される導電接続シートであって、上記粘着性樹脂シートは、動的粘弾性に基づく  $\tan \delta$  のピーク温度が硬化前は  $-20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$  の範囲にあり、硬化後は  $120^{\circ}\text{C}$  以上であるとともに、粘着性樹脂シートの任意の位置に上記導電性微粒子が配置され、導電性微粒子の少なくとも一部が粘着性樹脂シートから露出しているものである。

【0166】

上記粘着性樹脂組成物に含有される可塑剤の添加によって粘着性が付与される樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、酢酸ビニル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル系共重合体、アクリル系樹脂、ポリビニルブチラール樹脂などのポリビニルアセタール系樹脂、スチレン系樹脂、飽和ポリエステル系樹脂、熱可塑性ウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ケトン系樹脂、ノルボルネン系樹脂、スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体等が挙げられる。これらの樹脂は、高い耐熱性を有し、かつ、可塑剤の添加によって粘着性を付与されるために、比較的高いガラス転移温度を有する高分子量重合体であることが好ましい。また、これらの樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0167】

上記粘着性樹脂組成物に含有される可塑剤としては、常温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂が用いられる。上記ナフタレン型エポキシ樹脂とは、エポキシ基を有するナフタレ

ン骨格からなるエポキシ樹脂のことである。上記ナフタレン型エポキシ樹脂は剛直なナフタレン骨格を有しているので、本発明 8 の導電接続シートは、硬化後のシートが高温高湿の環境下においても高い形状保持性を得ることができる。

**【0168】**

上記ナフタレン型エポキシ樹脂は、通常、異性体を含むため融点が常温以下となっているので、本発明 8 の導電接続シートが低温で取り扱われても粘着性を有することができる。即ち、上記比較的高いガラス転移温度を有する高分子量重合体に粘着性を付与する場合、常温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂を用いることによって優れた可塑化効果を発揮し、低温で取り扱われても導電性微粒子に対する粘着性と高温高湿の環境下での形状保持性とを両立できる粘着性樹脂シートひいては導電接続シートを得ることができる。

**【0169】**

上記常温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、1-グリシジルナフタレン、2-グリシジルナフタレン、1, 2-ジグリシジルナフタレン、1, 5-ジグリシジルナフタレン、1, 6-ジグリシジルナフタレン、1, 7-ジグリシジルナフタレン、2, 7-ジグリシジルナフタレン、トリグリシジルナフタレン、1, 2, 5, 6-テトラグリシジルナフタレン等が挙げられる。これらのナフタレン型エポキシ樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

**【0170】**

上記常温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂に含有されるエポキシ基の数は、特に限定されるものではないが、1分子あたり平均1個以上であることが好ましく、より好ましくは1分子あたり平均2個以上である。

**【0171】**

上記粘着性樹脂組成物には、常温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂を硬化させるためのエポキシ樹脂用硬化剤が含有されていることが好ましい。

**【0172】**

上記エポキシ樹脂用硬化剤としては、前記本発明 1 および本発明 2 の硬化性樹脂組成物に必須成分として含有されるものと同様の硬化剤で良く、特に限定されるものではないが、例えば、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸などの酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、ジシアンジアミドなどの潜在性硬化剤、カチオン系触媒型硬化剤等が挙げられ、なかでも、前記常温で液状の加熱硬化型硬化剤や、多官能であり、当量的に添加量が少量で良いジシアンジアミドなどの潜在性硬化剤が好適に用いられる。これらのエポキシ樹脂用硬化剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

**【0173】**

また、上記粘着性樹脂組成物においては、硬化速度や硬化物の物性等を調整するために、上記エポキシ樹脂用硬化剤とともに、硬化促進剤を併用しても良い。

**【0174】**

上記硬化促進剤としては、前記本発明 1 および本発明 2 の硬化性樹脂組成物において併用され得るものと同様の硬化促進剤で良く、特に限定されるものではないが、例えば、イミダゾール系硬化促進剤、3級アミン系硬化促進剤等が挙げられ、なかでも、硬化速度や硬化物の物性等の調整をするための反応系の制御をしやすいことから、前記イミダゾール系硬化促進剤が好適に用いられる。これらの硬化促進剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

**【0175】**

上記粘着性樹脂組成物には、必要に応じて、可塑剤（ナフタレン型エポキシ樹脂）を添加しても粘着性を付与されない高分子量重合体や、例えばジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂などのナフタレン型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂やエポキシ基含有化合物が含有されていても良い。

**【0176】**

また、上記粘着性樹脂組成物には、必要に応じて、例えば、前記密着性向上剤、pH調

整剤、イオン捕捉剤、粘度調整剤、揺変性付与剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、脱水剤、難燃剤、帯電防止剤、防黴剤、防腐剤、溶剤等の各種添加剤の1種類もしくは2種類以上が添加されていても良い。

#### 【0177】

上記粘着性樹脂組成物をシート状に成形して粘着性樹脂シートを作製する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、押出機による押出成形法、粘着性樹脂組成物を溶剤で希釈して粘着性樹脂組成物溶液を調製し、この溶液をセパレーター上にキャストした後、溶剤を乾燥させる溶液キャスト法等が挙げられ、なかでも、高温を必要としないことから、溶液キャスト法が好適に用いられる。

#### 【0178】

こうして得られる粘着性樹脂シートは、前記動的粘弾性測定（測定周波数：10Hz、昇温速度：3℃/分）によって求められる力学的損失正接で表される  $\tan \delta$  のピーク温度が、硬化前は-20℃～40℃の範囲にあり、硬化後は120℃以上であることが必要であり、好ましくは、硬化前は0～35℃の範囲にあり、硬化後は160℃以上である。

#### 【0179】

このような  $\tan \delta$  のピーク温度を有することにより、上記粘着性樹脂シートを用いて作製される本発明8の導電接続シートは、常温領域で柔軟であって、しかも取り扱い性に優れ、かつ、常温で粘着性を有するものとなり、熱プレスすることなく、被着体同士を常温領域で貼り合わせることができるとともに、熱オープン等で加熱硬化（後養生）することによって高い接着信頼性や高い導通信頼性を発現することができる。即ち、上記粘着性樹脂シートを用いて作製される本発明8の導電接続シートは、硬化前は常温で粘着性を有し、加熱による硬化後は優れた物性を発現するものであるので、粘着性を有するシートによって貼り合わせ、位置決めや仮固定をすることができるとともに、後で加熱することによって優れた接着力や優れた導通性などの物性を発現し、導電接続シートとして十分な接着信頼性および導通信頼性を発現することができる。

#### 【0180】

粘着性樹脂シートの硬化前の  $\tan \delta$  のピーク温度が-20℃未満であると、粘着性樹脂シートの凝集力が不十分となるために、本発明8の導電接続シートがセパレーターから剥がれにくくなったり、粘着性樹脂シートに前記導電性微粒子を配置するために設けた前記貫通孔に粘着性樹脂組成物が流れ込んで貫通孔が埋まってしまうことが起こり、逆に粘着性樹脂シートの硬化前の  $\tan \delta$  のピーク温度が40℃を超えると、粘着性樹脂シート中に導電性微粒子を含有させて導電接続シートを作製する際に、常温での導電性微粒子に対する粘着性が不十分となって、導電性微粒子を保持することが困難となる。

#### 【0181】

また、上記粘着性樹脂シートは、硬化後の粘着性樹脂シートに対して、温度120℃、湿度85%RH、時間12時間の条件でプレッシャークーラー試験を行った後の硬化後の粘着性樹脂シートの伸び率が5%以下であることが好ましい。

#### 【0182】

上記プレッシャークーラー試験を行った後の硬化後の粘着性樹脂シートの伸び率が5%を超えると、上記粘着性樹脂シートを用いて作製される本発明8の導電接続シートの接着信頼性や導通信頼性が不十分となることがある。

#### 【0183】

本発明8の導電接続シートに用いられる導電性微粒子としては、前記本発明5の導電接続ペースト、前記本発明6および本発明7の導電接続シートに含有されるものと同様の導電性微粒子で良く、特に限定されるものではないが、例えば、金属、カーボンブラックなどの導電性無機物、導電性高分子からなるもの、樹脂からなる高分子量重合体、非導電性無機物や非導電性高分子等の最外層にメッキ処理等の方法によって導電被覆膜を設けたもの、導電性無機物や導電性高分子等の最外層にさらに導電被覆膜を設けたもの等が挙げられ、なかでも、適度な弾性、柔軟性、形状回復性等を有する球状のものを得られやすいこ

とから、高分子量重合体からなるコア（芯材）の表面に導電被覆膜が形成されてなる導電性微粒子が好適に用いられる。これらの導電性微粒子は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0184】

本発明 8 の導電接続シートは、前記粘着性樹脂シート中に上記導電性微粒子が含有されてなり、即ち、粘着性樹脂シート中の任意の位置に多数の導電性微粒子が配置されてなり、かつ、導電性微粒子の少なくとも一部が粘着性樹脂シートから露出しているものである。

【0185】

このような構成の導電接続シートとすることにより、微細な対向する電極を導通するに際し、隣接する電極間のリークがなく、信頼性の高い導通を短時間で容易に行うことができる。

【0186】

なお、導電性微粒子が配置される位置は、導電性微粒子の少なくとも一部が粘着性樹脂シートの片面のみに露出するように配置されていても良いし、導電性微粒子の少なくとも一部が粘着性樹脂シートの両面に露出するように配置されていても良い。

【0187】

粘着性樹脂シート中の任意の位置に多数の導電性微粒子を配置させて導電接続シートを作製する方法は、前記本発明 6 の導電接続シートを作製する場合と同様の方法で良い。

【0188】

本発明 3 の接着性エポキシ樹脂ペーストおよび本発明 5 の導電接続ペースト（以下、単に「ペースト」と略記することもある）は、ペースト状であるため、シート状のものとは異なり、ICチップや電子素子等のサイズに合わせた大きさに予めシートを切断、加工しておく必要がなく、貼り付け作業用の装置も必要ないことから、多品種少量生産向けとして優れている。

【0189】

また、上記ペーストは、ペースト状であるため、シート状のものとは異なり、貼り合わせ時の位置ずれがなく、配線部分の凹凸が大きい基板や配線以外の部分の凹凸が大きな基板に対してもボイドの発生がない。また、シート状のものの場合、シートの貼り付け時にシートが伸びたり、切れたりする恐れがあるが、ペースト状であるため、そのような恐れもない。従って、サイズの小さなICチップや電子素子等や、凹凸の大きな基板に対しては、シート状のものよりも有利に用いられる場合がある。

【0190】

本発明 3 の接着性エポキシ樹脂ペーストおよび本発明 5 の導電接続ペーストは、ディスプレイ等の塗布装置で塗布できる粘度に調整されているものである限り、溶剤で希釈されているものであっても良いし、無溶剤型のものであっても良い。また、上記ペーストは、ICチップや電子素子等の方に塗布されても良いし、基板の方に塗布されても良い。即ち、塗布しやすい方に塗布すれば良い。なお、一般的には、塗布量を調節しやすいことから、予め基板の方に塗布することが好ましい。

【0191】

上記ペーストが溶剤で希釈されている場合は、被着体の少なくとも一方に塗布した後、硬化が進行しないように低温で養生して溶剤を蒸発させ、ペースト状からBステージ化させ、ICチップや電子素子等を位置決めしてフリップチップ接続する等の方法で接着させても良い。なお、上記ペーストが無溶剤型である場合でも、同様にICチップや電子素子等を位置決めしてフリップチップ接続することは可能である。

【0192】

上記ペーストは、接着させたい部分にのみローラ、スタンプ等で部分的に塗布しても良い。また、接着信頼性や導通信頼性を高めるために、加熱により流動するペーストとすることにより、フリップチップ接続時の加熱で基板の凹凸を埋めるようにしても良い。

## 【0193】

本発明3の接着性エポキシ樹脂ペーストおよび本発明5の導電接続ペーストの用途は、特に限定されるものではないが、例えば、回路基板の接着や導通接続、電子部品のバンパ状の突起電極と他方の電極との導通接続などの電子材料の固定等に好適に使用される。

## 【0194】

一方、本発明4の接着性エポキシ樹脂シートおよび本発明6～本発明8の導電接続シートは、シート状であるため、ペースト状のものとは異なり、ICチップや電子素子等のサイズに合わせた大きさに予めシートを切断、加工しておく必要や、貼り付け作業用の装置が必要ではあるものの、生産ラインでの高速生産が可能であることから、少品種多量生産向けとして優れている。

## 【0195】

本発明6～本発明8の導電接続シートの用途は、特に限定されるものではないが、例えば、液晶ディスプレイ、パーソナルコンピュータ、携帯通信機器等のエレクトロニクス製品において、半導体素子等の小型の部品を基板に電気的に接続したり、基板同士を電気的に接続する方法のうち、微細な電極を対向させて電気的に接続する際に好適に使用される。また、ガラス回路基板の製造過程において、自動車のライト部分等のガラス表面に導通回路を設ける方法のうち、ガラス表面と導通回路の電極面とを対向させて接続する際に好適に使用される。このようにして、電子部品接合体とすることができる。また、上記導電接続シートは、単層の基板に対して使用することができるとともに、導電性微粒子を上下導通材として複数の層からなる基板に対しても使用することができる。

## 【0196】

本発明6～本発明8の導電接続シートは、特にベアチップの接合用として好適に用いられる。通常、ベアチップを接合する際にフリップチップを用いる場合にはバンパが必要となるが、上記導電接続シートを用いた場合、導電性微粒子がバンパの役目を果たすので、バンパを使用せずに接続することが可能となる。このため、バンパ作製における煩雑な工程を省くことができるという大きなメリットがある。また、導電性微粒子が前記のような好ましいK値やCV値等を有するものである場合は、アルミニウム電極等の酸化されやすい電極であっても、その酸化膜を破って接続することができる。

## 【0197】

本発明6～本発明8の導電接続シートと上記基板やバンパ無しのチップとの接続方法としては、例えば、以下のような方法が挙げられる。表面に電極が形成された基板またはチップの上に、導電性微粒子が電極の位置にくるように導電接続シートを載せ、もう一方の電極面を有する基板またはチップを電極の位置が合うように置く。この状態で加熱または加圧等によって導電接続シートを介して接続する。なお、加熱または加圧には、ヒーターが付いた圧着機やボンディングマシン等が好適に用いられる。

## 【0198】

上記ボンディング条件として、導通が確実に行われてから、即ち、電極と導電性微粒子とが確実に接触してから、温度をかけることが好ましい。これを怠ると、電極と導電性微粒子とが接触していない状態で、熱により樹脂が流動し、一つには電極と導電性微粒子との間に樹脂が流れ込み導通不良となる。また、二つには導電性微粒子を押さえる力が存在しないので、樹脂の流動とともに、導電性微粒子が電極の位置から移動してしまい、確実な導通が取れなくなる。具体的には、先ず温度をかけない状態で、高圧で加圧し、電極同士が触れ合ったことを抵抗値をモニターしながら確認した後、圧力を導電性微粒子の割れが存在しない領域まで下げてから加熱することによって、導電性微粒子が電極との摩擦力で樹脂の流れによって移動することなく、また、電極と導電性微粒子との間に樹脂が噛みこむことなく、高い確度で導通接続をとることができる。従って、圧力条件としては高圧から低圧への二段階のプロファイルとなる。

## 【0199】

また、このときセラミックスヒーターにて一気に昇温する際に、樹脂中もしくは接着界面に空孔（ボイド）ができることがある。これは、高温時（200℃程度）に生じてくる

例えば水分などの揮発分が発泡して、密着不良を引き起こすことによる。これを防ぐためには、樹脂中の揮発分自体を抑制する方法がある。しかし、被着体として有機基板を用いた際にはいくら樹脂中の揮発分量を減らしても被着体からの揮発分が発泡の原因となってしまうことがある。このことから、熱をかけた際の樹脂の弾性率をある一定の弾性率以上に保つことによって、この発泡現象自体を抑制することを考えた。

#### 【0200】

この考え方としては、一般に用いられているBステージ（半硬化）化という手法がある。これにより樹脂の流動性を抑制し、かつ、発泡も抑制することができるというものである。しかし、これは本質的に間隙への樹脂の流動が起きにくく、ひいては接着性、特に界面に水の偏在しやすい耐湿接着性に悪影響を及ぼす。従って、Bステージ化の手法は、トータルのバランス性能を考慮すると、あまり好ましい方法ではない。

#### 【0201】

もう一つは、流動性をそれほど損なわず、樹脂の弾性率をある程度以上にするという手法である。これには、微小な無機フィラー、例えば一般に増粘剤として用いられる微粉（粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下、ナノオーダー）のシリカ等が好適に用いられる。特に、上記Bステージ化という手法を用いることなく、弾性率を高めることによって、ボイドの発生を抑制することができることがわかっている。上記は導電性微粒子がシートの任意の位置に定点配置してなる導電接続シートの説明であるが、これは導電性微粒子がシート中に埋設してなる導電接続シートであっても、同様の方法で導電接続材料用途として用いることができる。

#### 【0202】

本発明6～本発明8の導電接続シートを用いて接続してなる導電接続構造体は、シートの接続端面から水分等の浸入による不具合が発生しないように、シートの周囲が封止されていても良い。封止に用いられる封止材としては、特に限定されるものではないが、例えば、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、無機材料等が挙げられ、好適に用いられる。

#### 【0203】

本発明9の電子部品接合体は、本発明1または本発明2の硬化性樹脂組成物、本発明3の接着性エポキシ樹脂ペースト、本発明4の接着性エポキシ樹脂シート、本発明5の導電接続ペースト、または、本発明6～本発明8の導電接続シートのいずれかにより、電子部品のバンプ状の突起電極と他方の電極とが導通された状態で接合されてなるものである。

#### 【0204】

また、本発明10の電子部品接合体は、本発明1または本発明2の硬化性樹脂組成物、本発明3の接着性エポキシ樹脂ペースト、本発明4の接着性エポキシ樹脂シート、本発明5の導電接続ペースト、または、本発明6～本発明8の導電接続シートのいずれかにより、セラミックス基板、樹脂基板、シリコン基板、化合物半導体基板およびガラス基板からなる群より選択される少なくとも1種類の回路基板が接合されてなるものである。

#### 【0205】

上記樹脂基板は、ガラスエポキシ基板またはポリイミド基板であることが好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0206】

本発明1の硬化性樹脂組成物は、多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂と、エポキシ基を有する高分子ポリマーと、エポキシ樹脂用硬化剤とが含有されてなり、かつ、平均粒子径が $3\mu\text{m}$ を超えるフィラーを含有していないので、硬化後は、機械的強度、耐熱性、耐湿性、可撓性、耐冷熱サイクル性、耐ハンダリフロー性、寸法安定性等に優れ、高い接着信頼性や導通材料とした際の高い導通信頼性を発現する。

#### 【0207】

本発明2の硬化性樹脂組成物は、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂と、ナフタレン型エポキシ樹脂と、エポキシ樹脂用硬化剤とが混合されてなるエポキシ樹脂組成物中に、

コアのガラス転移温度が20℃以下であり、シェルのガラス転移温度が40℃以上であるコアシェル構造のゴム粒子が含有されてなるので、硬化後は、機械的強度、耐熱性、耐湿性、可撓性、耐冷熱サイクル性、耐ハンダリフロー性、寸法安定性等に優れ、高い接着信頼性や導通材料とした際の高い導通信頼性を発現する。

#### 【0208】

本発明3の接着性エポキシ樹脂ペーストおよび本発明4の接着性エポキシ樹脂シートは、上記本発明1または本発明2の硬化性樹脂組成物からなるので、硬化後は、機械的強度、耐熱性、耐湿性、可撓性、耐冷熱サイクル性、耐ハンダリフロー性、寸法安定性等に優れ、高い接着信頼性や導通材料とした際の高い導通信頼性を発現する。

#### 【0209】

本発明5の導電接続ペーストは、上記本発明3の接着性エポキシ樹脂ペースト中に導電性微粒子が含有されてなり、また、本発明6および本発明7の導電接続シートは、上記本発明4の接着性エポキシ樹脂シート中に導電性微粒子が配置もしくは埋設されてなるので、いずれも、硬化後は、機械的強度、耐熱性、耐湿性、可撓性、耐冷熱サイクル性、耐ハンダリフロー性、寸法安定性等に優れ、高い接着信頼性および高い導通信頼性を発現する。

#### 【0210】

本発明8の導電接続シートは、可塑剤の添加によって粘着性が付与される樹脂および常温で液状のナフタレン型エポキシ樹脂を含有する粘着性樹脂組成物からなる粘着性樹脂シートと導電性微粒子とによって形成される導電接続シートであって、上記粘着性樹脂シートは、動的粘弾性に基づく $\tan \delta$ のピーク温度が硬化前は-20℃~40℃の範囲にあり、硬化後は120℃以上であるとともに、粘着性樹脂シートの任意の位置に上記導電性微粒子が配置されてなるので、硬化後は、機械的強度、耐熱性、耐湿性、可撓性、耐冷熱サイクル性、耐ハンダリフロー性、寸法安定性等に優れ、高い接着信頼性および高い導通信頼性を発現する。

#### 【0211】

本発明9および本発明10の電子部品接合体は、上記本発明1または本発明2の硬化性樹脂組成物、上記本発明3の接着性エポキシ樹脂ペースト、上記本発明4の接着性エポキシ樹脂シート、上記本発明5の導電接続ペースト、または、上記本発明6~本発明8の導電接続シートのいずれかを用いて作製されるので、高い接着信頼性および高い導通信頼性を発現する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0212】

本発明をさらに詳しく説明するため以下に実施例を挙げるが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【実施例】

#### 【0213】

本実施例においては以下の原材料を用いた。

##### 1. エポキシ樹脂

- (1) ジシクロペンタジエン型固形エポキシ樹脂 (商品名「EXA-7200HH」、大日本インキ化学工業社製)
- (2) ナフタレン型液状エポキシ樹脂 (商品名「HP-4032D」、大日本インキ化学工業社製)
- (3) ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂

##### 2. エポキシ基を有する高分子

- (1) エポキシ含有アクリル樹脂-a (商品名「マーブルーフG-2050M」、懸濁重合法、エポキシ当量: 300、重量平均分子量: 200000、ガラス転移温度: 80℃、日本油脂社製)
- (2) エポキシ含有アクリル樹脂-b (商品名「ブレンマーCP-15」、懸濁重合法、エポキシ当量: 500、重量平均分子量: 100000、ガラス転移温度: 80℃、日本

## 油脂社製)

(3) エポキシ基含有アクリルゴム-c (エチルアクリレート 99 重量部とグリシジルメタクリレート 1 重量部とを酢酸エチル中で溶液重合したもの、エポキシ当量: 8000、重量平均分子量: 200000、ガラス転移温度: 10℃)

(4) エポキシ含有アクリルゴム-d (商品名「Nippol AR-42W」、日本ゼオン社製)

## 3. 高分子量重合体

(1) ポリビニルブチラル樹脂

## 4. エポキシ樹脂用硬化剤

(1) トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸 (商品名「YH-307」、ジャパンエポキシレジン社製)

(2) ジシアンジアミド

(3) グアニジン化合物

## 5. 硬化促進剤

(1) イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール (商品名「2MAOK-PW」、四国化成社製)

(2) 1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール

(3) 2-エチル-4-メチルイミダゾール

## 6. 接着性付与剤

(1) イミダゾールシランカップリング剤

(2) アミノシランカップリング剤 (商品名「S320」、チッソ社製)

## 7. フィラー

(1) 表面疎水化ヒュームドシリカ (商品名「レオロシールMT-10」、平均粒子径: 1 μm 以下、トクヤマ社製)

(2) 球状シリカ (平均粒子径: 5 μm)

## 8. 応力緩和性付与剤

(1) 水酸基含有コアシェル型アクリルゴム粒子 (商品名「スタフィロイドAC-4030」、ガンツ化成社製)

(2) カルボキシル基含有コアシェル型アクリルゴム粒子 (商品名「ゼオンF451」、日本ゼオン社製)

(3) 末端エポキシ変性シリコンオイル (商品名「KF-105」、信越化学工業社製)

## 9. 溶剤

(1) 酢酸エチル

【0214】

(実施例 1)

ホモディスパー型攪拌機を用いて、ジシクロペンタジエン型固形エポキシ樹脂 76 重量部、ナフタレン型液状エポキシ樹脂 20 重量部、エポキシ基含有アクリル樹脂-a 4 重量部、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸 60 重量部、イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール 8 重量部およびイミダゾールシランカップリング剤 2 重量部を均一に混練して、接着性エポキシ樹脂ペーストを調製した。

【0215】

(実施例 2) ~ (実施例 4)、および、(比較例 1) および (比較例 2)

接着性エポキシ樹脂ペーストの配合組成を表 1 に示す組成としたこと以外は実施例 1 の場合と同様にして、接着性エポキシ樹脂ペーストを調製した。

【0216】

実施例 1 ~ 実施例 4、および、比較例 1 および比較例 2 で得られた接着性エポキシ樹脂ペーストの性能 (1. ゲル化率、2. 初期接着力-A、3. 200℃における発泡状態) を以下の方法で評価した。その結果は表 1 に示すとおりであった。

【0217】



## 1. ゲル化率

接着性エポキシ樹脂ペーストをオープン中で170℃-1分間および170℃-2分間の2条件で加熱硬化した。次いで、硬化物を常温の酢酸エチル中に24時間浸漬した後、不溶解分を濾別し、十分に乾燥した後、酢酸エチル浸漬前後の硬化物の重量比（浸漬後の重量/浸漬前の重量）を求めて、ゲル化率（重量%）を算出した。

【0218】

## 2. 初期接着力-A

接着性エポキシ樹脂ペーストをFR-4のガラスエポキシ基板の上に1滴たらし、この周囲に5mm角のスペーサーを置いて、その上に、SiO<sub>2</sub>パシベーションを有する10mm角のシリコンチップを貼り付けた後、170℃で30分間加熱硬化して、接合体を作製した。次いで、得られた接合体の上下に治具を取り付け、5mm/分の引張速度で上下に引っ張り、最大破断強度（N/25mm<sup>2</sup>）を求めて、初期接着力-Aとした。

【0219】

## 3. 200℃における発泡状態

接着性エポキシ樹脂ペーストを200℃のオープン中に入れ、1分後に取り出して、目で発泡状態を観察し、下記判定基準により200℃における発泡状態を評価した。

〔判定基準〕

○……発泡は認められなかった。

×……発泡が認められた。

【0220】

【表1】

	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
ジシクロペンタエン型固形エポキシ樹脂	76	78	76	48	76	48
ナフタレン型液状エポキシ樹脂	20	20	20	50	20	50
エポキシ基含有アクリル樹脂-a	4	2	-	-	-	-
エポキシ基含有アクリル樹脂-b	-	-	4	2	-	-
トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸	60	60	60	52	60	52
イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール	8	8	8	8	8	8
イミダゾールシランカップリング剤	2	2	2	0.5	2	0.5
表面疎水化ヒュームドシリカ	-	4	4	4	4	4
水酸基含有コアシェル型アクリルゴム粒子	-	-	5	5	5	5
1. ゲル化率 (重量%)	100	100	58	55	35	15
2. 初期接着性-A (N/25mm <sup>2</sup> )	100	100	100	100	100	100
3. 200℃における発泡状態	412	441	588	568	304	343
性能評価結果	○	○	○	○	×	×

(注) 配合単位: 重量部

## 【0221】

表1から明らかなように、本発明による実施例1～実施例4の接着性エポキシ樹脂ペーストは、いずれもゲル化率が高く硬化性が良好もしくは優れており、かつ、初期接着力-Aが優れているとともに、200℃において発泡が認められず、ボイドの発生を抑制することができた。

## 【0222】

これに対し、エポキシ基を有する高分子ポリマー（エポキシ基含有アクリル樹脂）を含有させなかった比較例1および比較例2の接着性エポキシ樹脂ペーストは、いずれも170℃-1分間硬化時のゲル化率が低く硬化性が劣っており、かつ、初期接着力-Aが劣っているとともに、200℃において発泡が認められ、ボイドの発生を抑制することができなかった。

## 【0223】

## (実施例 5)

ジシクロペンタジエン型固形エポキシ樹脂 76 重量部、ナフタレン型液状エポキシ樹脂 20 重量部、エポキシ基含有アクリル樹脂-a 10 重量部、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸 50 重量部、イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール 8 重量部、アミノシランカップリング剤 2 重量部および表面疎水化ヒュームドシリカ 4 重量部を、酢酸エチルに溶解させ、ホモディスパー型攪拌機を用いて、攪拌速度 3000 rpm の条件で均一に攪拌混合して、固形分が 50 重量% の硬化性樹脂組成物の酢酸エチル溶液を調整した。

## 【0224】

次に、上記で得られた硬化性樹脂組成物の酢酸エチル溶液を、表面に離型処理が施された厚み 50  $\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレート (PET) シートの離型処理面上に、乾燥後の厚みが 50  $\mu\text{m}$  となるようにバーコーターを用いて塗工した後、110℃で3分間乾燥して、接着性エポキシ樹脂シートを作製した。

## 【0225】

(実施例 6) および (比較例 3)

接着性エポキシ樹脂シート (硬化性樹脂組成物) の配合組成を表 2 に示す組成としたこと以外は実施例 5 の場合と同様にして、硬化性樹脂組成物の酢酸エチル溶液 (固形分 50 重量%) および接着性エポキシ樹脂シートを作製した。

## 【0226】

実施例 5 および実施例 6、および、比較例 3 で得られた接着性エポキシ樹脂シートの性能 (4. 硬化物のガラス転移温度、5. 初期接着力-B、6. PCT 100 時間後の接着力) を以下の方法で評価した。その結果は表 2 に示すとおりであった。

## 【0227】

## 4. 硬化物のガラス転移温度

接着性エポキシ樹脂シートを 170℃で30分間加熱硬化した後、硬化物の粘弾性を昇温速度 3℃/分、引張りモードの条件で測定し、 $\tan \delta$  のピーク温度をもってガラス転移温度 (℃) とした。

## 【0228】

## 5. 初期接着力-B

5 mm 角に裁断した接着性エポキシ樹脂シートを FR-4 のガラスエポキシ基板の上に貼り付け、その上に、SiO<sub>2</sub> パシベーションを有するシリコンチップを貼り付け、プレスして密着させた後、170℃で30分間加熱硬化して接合体を作製した。次いで、得られた接合体の上下に治具を取り付け、5 mm/分の引張速度で上下に引っ張り、最大破断強度 (N/25 mm<sup>2</sup>) を求めて、初期接着力-B とした。

## 【0229】

## 6. PCT 100 時間後の接着力

5. の場合と同様にして作製した接合体のプレッシャークッカー試験 (PCT) を 120℃-85% RH の条件で 100 時間行った後、接合体を取り出し、5. の場合と同様に、最大破断強度 (N/25 mm<sup>2</sup>) を求めて、PCT 100 時間後の接着力とした。

## 【0230】

【表 2】

	実 施 例		比較例
	5	6	
ジシクロペンタジエン型固形エポキシ樹脂	76	50	50
ナフタレン型液状エポキシ樹脂	20	20	20
エポキシ基含有アクリル樹脂-a	10	-	-
エポキシ基含有アクリル樹脂-b	-	30	-
エポキシ基含有アクリルゴム-c	-	-	30
トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸	50	45	40
イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール	8	8	8
アミノシランカップリング剤	2	2	2
表面疎水化ヒュームドシリカ	4	4	4
4. 硬化物のガラス転移温度 (°C)	178	180	25
5. 初期接着力-B (N/25mm <sup>2</sup> )	441	510	225
6. PCT100時間後の接着力 (N/25mm <sup>2</sup> )	392	451	20
接着性エポキシ樹脂シート			評価結果

(注) 配合単位: 重量部

## 【0231】

表2から明らかなように、本発明による実施例5および実施例6の接着性エポキシ樹脂シートは、ともに硬化物のガラス転移温度が高く、かつ、初期接着力-Bが優れているとともに、PCT100時間後でも接着力の低下が少なかった。

## 【0232】

これに対し、エポキシ基含有アクリル樹脂の代わりに、溶液重合法で作製したエポキシ基含有アクリルゴム-cを含有させた比較例3の接着性エポキシ樹脂シートは、硬化物のガラス転移温度が低く、かつ、初期接着力-Bが劣っていると同時に、PCT100時間後の接着力が極端に低下していた。

## 【0233】

(実施例7)

ジシクロペンタジエン型固形エポキシ樹脂45重量部、ナフタレン型液状エポキシ樹脂45重量部、エポキシ基含有アクリル樹脂-a10重量部、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸50重量部、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール4重量部、アミノシランカップリング剤2重量部、表面疎水化ヒュームドシリカ4重量部および水酸基含有コアシェル型アクリルゴム粒子5重量部を、酢酸エチルに溶解させ、ホモディスパー型攪拌機を用いて、攪拌速度3000rpmの条件で均一に攪拌混練して、固形分が40重量

%の硬化性樹脂組成物の酢酸エチル溶液を調製した。

#### 【0234】

次に、得られた硬化性樹脂組成物の酢酸エチル溶液を、表面に離型処理が施された厚み  $50\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレート (PET) シートの離型処理面上に、乾燥後の厚みが  $42\mu\text{m}$  となるようにバーコーターを用いて塗工した後、 $110^\circ\text{C}$  で3分間乾燥して、接着性エポキシ樹脂層を形成した。この接着性エポキシ樹脂層が形成されたPETシート2枚を接着性エポキシ樹脂層が向き合うように $80^\circ\text{C}$  でラミネート加工を施して接着性エポキシ樹脂シートを作製した。得られた接着性エポキシ樹脂シートは、2枚のPETシートの間に接着性エポキシ樹脂層が挟まれた状態となっている。

#### 【0235】

一方、シード重合によって得られたビニルベンゼンとスチレンとの共重合体微粒子に対して、無電解メッキによって表面に厚み  $0.2\mu\text{m}$  のニッケルメッキ層を形成し、その上に電解メッキによって厚み  $2.3\mu\text{m}$  の金メッキ層を形成した。さらに、このメッキ層が形成された共重合体微粒子を分級して、導電性微粒子を作製した。得られた導電性微粒子は、平均粒子径が  $105\mu\text{m}$  であり、アスペクト比 (粒子径の長径/粒子径の短径) が  $1.03$  であり、粒子径のCV値が  $1\%$  であり、圧縮回復率が  $60\%$  であり、常温での線膨張係数が  $50\text{ppm}/^\circ\text{C}$  であり、抵抗値が  $0.01\Omega$  であり、K値が  $4000\text{N}/\text{mm}^2$  であった。

#### 【0236】

長さ  $2\text{cm}$ 、幅  $2\text{cm}$  の上記接着性エポキシ樹脂シートに対して、ICチップの電極の位置と合うように  $\text{CO}_2$  レーザーを用いて、 $1\text{cm}$  角あたり  $172$  ピンの電極端子を形成するために表面  $120\mu\text{m}$ 、裏面  $85\mu\text{m}$  のテーパ状の貫通孔を複数列に配列するように設けた。この列の間隔は約  $4\text{mm}$  であり、各列の各貫通孔は  $200\mu\text{m}$  のピッチで並んでおり、それぞれの貫通孔は、孔径のCV値が  $2\%$  であり、アスペクト比 (孔の長径/孔の短径) が  $1.04$  であった。

#### 【0237】

この接着性エポキシ樹脂シートの裏側に対して、全ての貫通孔を覆い、かつ、漏れがないように直径  $8\text{mm}$  の吸い口を当て、 $-50\text{kPa}$  の真空度で吸引を行いながら接着性エポキシ樹脂シートの表側にある導電性微粒子の吸着を数秒間行った。この際、吸い口には接着性エポキシ樹脂シートの支持用に目開き  $50\mu\text{m}$  の鋼製メッシュを備え付け、さらに除電を行いながら接着性エポキシ樹脂シートの貫通孔以外に導電性微粒子が吸着されないように吸引を行った。導電性微粒子の吸引によって、接着性エポキシ樹脂シートの各貫通孔に導電性微粒子が1つずつ過不足なく埋設された後、吸引を停止して、導電接続シートを作製した。なお、吸引後、念のために柔軟なブラシを用いて導電接続シート表面の異物の除去を行った。また、この段階での導電接続シートは未硬化の状態であった。

#### 【0238】

(実施例8) および (比較例4) ~ (比較例8)

接着性エポキシ樹脂シート (硬化性樹脂組成物) の配合組成を表3に示す組成としたこと以外は実施例7の場合と同様にして、硬化性樹脂組成物の酢酸エチル溶液 (固形分  $40$  重量%)、接着性エポキシ樹脂シートおよび導電接続シートを作製した。

#### 【0239】

実施例7および実施例8、および、比較例4~比較例8で得られた接着性エポキシ樹脂シートの性能 {7. レーザー加工性、8. 抽出水のpH、9. 塩素イオン不純物量、10. 最低貯蔵弾性率 ( $E'$ )、11. ボイド発生の有無} を以下の方法で評価した。なお、比較例4および比較例5の接着性エポキシ樹脂シートについては、最低貯蔵弾性率 ( $E'$ ) の評価を行わなかった。また、比較例7および比較例8の接着性エポキシ樹脂シートは、塩素イオン不純物量が極端に多かったため、最低貯蔵弾性率 ( $E'$ ) の評価を行わなかった。また、実施例7および実施例8、および、比較例4~比較例6で得られた導電接続シートの性能 (12. PCT環境下における導通信頼性、13. TCT環境下における導通信頼性) を以下の方法で評価した。なお、比較例7および比較例8の導電接続シートについては

、用いた比較例 7 および比較例 8 の接着性エポキシ樹脂シートの塩素イオン不純物量が極めて多かったため、PCT 環境下における導通信頼性および TCT 環境下における導通信頼性の評価を行わなかった。それらの結果は表 3 に示すとおりであった。

#### 【0240】

##### 7. レーザー加工性

炭酸ガスレーザーを用いて、上下 PET シート付き接着性エポキシ樹脂シートに対して円形の孔加工を施した後、孔形状を顕微鏡で観察し、下記判定基準によりレーザー加工性を評価した。

##### 〔判定基準〕

○……孔形状および貫通孔の平滑性のいずれもが良好であった。

×……孔形状が崩れていた。

#### 【0241】

##### 8. 抽出水の pH

接着性エポキシ樹脂シートを 170℃ のオーブン中で 30 分間加熱硬化した後、接着性エポキシ樹脂シートの硬化物を約 1 g 秤り取った。次いで、この硬化物を細かく裁断してガラス製の試験管中に入れ、蒸留水を 10 g 添加し、バーナーで試験管を封管して、110℃ のオーブン中で時々振りながら 12 時間加熱抽出を行った後、pH メーターを用いて、抽出水の pH を測定した。

#### 【0242】

##### 9. 塩素イオン不純物量

イオンクロマトグラフィーを用いて、上記 8. で得られた抽出水中の塩素イオン不純物量 (ppm) を測定した。

#### 【0243】

##### 10. 最低貯蔵弾性率 ( $E'$ )

接着性エポキシ樹脂シートを熱ラミネーターで積層して約 600  $\mu\text{m}$  の厚みとした後、これを昇温速度 45℃/分で 25℃ から 200℃ まで昇温し、周波数 100 rad/秒で剪断時の弾性率 ( $E'$ ) を測定した。この時、接着性エポキシ樹脂シートの溶融と硬化とが同時に起こっており、この時の最低の値を示す弾性率を最低弾性率  $\{(E') \text{ Pa}\}$  として読み取った。

#### 【0244】

##### 11. ボイド発生の有無

ガラスエポキシ基板とシリコンチップ (1 cm 角) とを接着性エポキシ樹脂シートを挟み込んで 200℃ で 30 秒間熱プレスして接着させ、この時のボイド発生の有無を超音波剥離探傷装置を用いて確認した。

#### 【0245】

##### 12. PCT 環境下における導通信頼性

導電接続シートをデিজィチェーンに配線された 172 ピンのガラスエポキシからなる電極基板の上に電極の位置と導電性微粒子の位置とが合うように載せて貼り付けた。なお、導電接続シートは 200  $\mu\text{m}$  ピッチで導電性微粒子が埋設されている。圧着後、導電接続シートを介して 190℃ で 15 秒間、230℃ で 15 秒間の順に加熱を行って 1 cm 角のシリコン基板と電極基板とを接合した後、125℃ で 1 時間養生して、導通接合体を作製した。得られた導通接合体に対して、常温で全ての電極が高い導通抵抗安定性を有することを確認した後、導通接合体をプレッシャークッカー試験 (PCT) 環境下 (120℃、85% RH) に移し、PCT 環境下での導通抵抗値が 10% 変化するまでの時間を測定した。

#### 【0246】

##### 13. TCT 環境下における導通信頼性

上記 12. の場合と同様の方法で導通接合体を作製し、これを冷熱サイクル試験機 (-40℃  $\leftrightarrow$  125℃、各 10 分間ずつ) にかけて冷熱サイクル試験 (TCT) を行い、適宜取り出して導通抵抗値の変化を確認し、導通抵抗値が 10% 以上変化したサイクル数を測定

した。

【0247】

【表3】

	実施例		比較例				例
	7	8	4	5	6	7	8
ジシクロペンタジエン型固形エポキシ樹脂	45	45	45	45	45	45	45
ナフタレン型液状エポキシ樹脂	45	45	45	45	45	45	45
エポキシ基含有アクリル樹脂-a	10	10	10	10	10	10	-
エポキシ基含有アクリル樹脂-d	-	-	-	5	-	-	-
ポリビニルブチラール樹脂	-	-	-	-	-	-	10
トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸	50	50	50	50	50	58	-
ジシアジアミド	-	-	-	-	-	-	5
1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール	4	6	4	4	6	-	1.5
2-エチル-4-メチルイミダゾール	-	-	-	-	-	6	-
アミノシランカップリング剤	2	2	2	2	2	2	2
表面疎水化ヒュームドシリカ	4	4	4	4	-	4	-
球状シリカ	-	-	-	-	100	-	-
水酸基含有コアシェル型アクリルゴム粒子	5	-	-	-	-	-	-
加群外基含有コアシェル型アクリル粒子	-	10	-	-	-	-	-
7. レーザー加工性	○	○	○	○	×	○	○
8. 抽出水のpH	7.2	7.9	8.0	7.5	7.4	4.7	9.1
9. 塩素イオン不純物量 (ppm)	3	5	3	19	6	146	173
10. 最低貯蔵弾性率 $\{(\text{E}) \times 10^3 \text{ Pa}\}$	3	5	-	-	0.5	-	-
11. ボイド発生の有無	無し	無し	無し	無し	有り	無し	無し
12. PCT環境下での導通信頼性 (時間)	>400	350	>400	<200	<100	-	-
13. TCT環境下での導通信頼性 (サイクル)	>1000	>1000	400	>1000	>1000	-	-

(注) 配合単位: 重量部

【0248】

表3から明らかなように、本発明による実施例7および実施例8の接着性エポキシ樹脂シートは、レーザー加工性が良好であり、塩素イオン不純物量が少なく、熱プレス時のボイド発生も無かった。また、実施例7および実施例8の接着性エポキシ樹脂シートを用いて作製した実施例7および実施例8の導電接続シートは、PCT環境下およびTCT環境下における導通信頼性が優れていた。

【0249】

これに対し、コアシェル型アクリルゴム粒子を含有させなかった比較例4の接着性エポキシ樹脂シートを用いて作製した比較例4の導電接続シートは、TCT環境下における導

通信信頼性が悪かった。また、コアシェル型アクリルゴム粒子を含有させず、エポキシ基含有アクリルゴム-dを含有させた比較例5の接着性エポキシ樹脂シートは、塩素イオン不純物量がやや多く、この接着性エポキシ樹脂シートを用いて作製した比較例5の導電接続シートは、PCT環境下における導通信頼性が悪かった。また、コアシェル型アクリルゴム粒子および表面疎水化ヒュームドシリカを含有させず、平均粒子径が $3\mu\text{m}$ を超えていた( $5\mu\text{m}$ )球状シリカを含有させ、かつ、最低貯蔵弾性率( $E'$ )が $1 \times 10^3 \text{ Pa}$ 未満であった比較例6の接着性エポキシ樹脂シートは、レーザー加工性が悪く、熱プレス時にボイド発生もあり、この接着性エポキシ樹脂シートを用いて作製した比較例6の導電接続シートは、PCT環境下における導通信頼性が悪かった。また、硬化物を $110^\circ\text{C}$ の熱水で抽出した際の抽出水のpHが5.0未満であった比較例7の接着性エポキシ樹脂シートおよび硬化物を $110^\circ\text{C}$ の熱水で抽出した際の抽出水のpHが8.5を超えていた比較例8の接着性エポキシ樹脂シートは、ともに塩素イオン不純物量が極めて多かった。

#### 【0250】

(実施例9) および(実施例10)、および、(比較例9)

接着性エポキシ樹脂ペーストの配合組成を表4に示す組成としたこと以外は実施例1の場合と同様にして、接着性エポキシ樹脂ペーストを調製した。

#### 【0251】

上記で得られた接着性エポキシ樹脂ペーストの性能(14. 各種条件下における接着力)を以下の方法で評価した。その結果は表4に示すとおりであった。

#### 【0252】

14. 各種条件下における接着力

接着性エポキシ樹脂ペーストをFR-4のガラス基板上に塗布し、その上に、 $\text{SiO}_2$ 膜が表面に形成されている $1\text{cm}$ 角のシリコンチップを静かに載せ、これを完全に密着させた後、 $170^\circ\text{C}$ のオーブン中で30分間加熱硬化して、接合体を作製し、常態試験片とした。また、上記接合体のPCTを行い、12時間経過後に接合体を取り出して、PCT12時間後試験片とした。さらに、上記接合体のTCT( $-45^\circ\text{C} \leftrightarrow 125^\circ\text{C}$ 、各10分間ずつ)を行い、100サイクル後に接合体を取り出して、TCT100サイクル後試験片とした。上記常態試験片、PCT12時間後試験片およびTCT100サイクル後試験片の上下に治具を取り付け、 $5\text{mm}/\text{分}$ の引張速度で上下に引っ張り、最大破断強度( $\text{N}/\text{cm}^2$ )を求めて、接着力とした。

#### 【0253】



【表 4】

	実 施 例		比較例
	9	10	
ジシクロペンタジエン型固形エポキシ樹脂	10	25	10
ナフタレン型液状エポキシ樹脂	85	70	85
エポキシ基含有アクリル樹脂-b	5	5	5
グアニジン化合物	5	5	5
1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール	1	1	1
アミノシランカップリング剤	2	2	2
加群基含有コアシエル型アクリルゴム粒子	5	5	-
末端エポキシ変性シリコンオイル	-	-	10
14. 各種条件下における接着力 ( $N/cm^2$ )	常態	> 980	> 980
	PCT12時間後	> 980	> 980
	TCT100サイクル後	> 980	> 980
接着性エポキシ樹脂ペースト	評価結果		833
			735
			39

(注) 配合単位: 重量部

## 【0254】

表4から明らかなように、本発明による実施例9および実施例10の接着性エポキシ樹脂ペーストは、いずれも常態接着力、PCT12時間後の接着力およびTCT100サイクル後の接着力の全てについて優れていた。これに対し、コアシエル型アクリルゴム粒子を含有させず、代わりに末端エポキシ変性シリコンオイルを含有させた比較例9の接着性エポキシ樹脂ペーストは、TCT100サイクル後の接着力が極端に低く、常態接着力およびPCT12時間後の接着力も劣っていた。

## 【0255】

(実施例11) および (実施例12)

硬化性樹脂組成物の配合組成を表5に示す組成としたこと以外は実施例7の場合と同様にして、固形分が40重量%の硬化性樹脂組成物の酢酸エチル溶液を調製し、この硬化性樹脂組成物の酢酸エチル溶液を用いて、実施例7の場合と同様にして、接着性エポキシ樹脂シートを作製した。

## 【0256】

(実施例13) ~ (実施例16)

硬化性樹脂組成物の配合組成を表5に示す組成としたこと以外は実施例1の場合と同様にして、接着性エポキシ樹脂ペーストを調製した。

## 【0257】

実施例11および実施例12で得られた接着性エポキシ樹脂シート、および、実施例13~実施例16で得られた接着性エポキシ樹脂ペーストの性能(15. スタッドパンプボイド発生率)を以下の方法で評価した。その結果は表5に示すとおりであった。

## 【0258】

## 15. スタッドパンプボイド発生率

172個のディージェーン電極の付いた基板の上に、電極の周囲が十分隠れるように、接着性エポキシ樹脂シートについてはセパレーターを剥がして貼り付け、また、接着性エポキシ樹脂ペーストについてはディスペンス塗布した。なお、酢酸エチルを含有する実施例15および実施例16の接着性エポキシ樹脂ペーストについてはディスペンス塗布後、110℃で5分間乾燥した。次に、フリップチップボンダーを用いて、上記で得られた接着性エポキシ樹脂シートまたは接着性エポキシ樹脂ペーストが付着した基板を、172ピンのスタッドパンプ付きのシリコンチップと電極との位置を合わせて、ボンディングした。シリコンチップ状のスタッドパンプの高さは約80 $\mu$ mであり、これは加熱加圧によって変形し、沈み込むものであった。また、ボンディング条件は、190℃-15秒間、230℃-15秒間で行い、圧力は19.6N、78.4N、176.4Nの3水準で行い、シリコンチップと基板とのギャップは断面研磨することによって、各々約20 $\mu$ m、40 $\mu$ m、60 $\mu$ mになった。次いで、超音波剥離探傷装置を用いて、ボンディング後の界面におけるボイドの発生率を求め、これを全面積に対してのパーセンテージで表して、スタッドパンプボイド発生率(%)とした。

## 【0259】

【表5】

	実 施 例					
	11	12	13	14	15	16
ジシクロペンタジエン型固形エポキシ樹脂	45	45	10	25	45	45
ナフタレン型液状エポキシ樹脂	45	25	70	50	45	25
ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂	—	25	17	25	—	25
エポキシ基含有アクリル樹脂-a	10	10	—	—	10	10
エポキシ基含有アクリル樹脂-b	—	—	3	3	—	—
トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸	50	50	55	50	50	50
イソシアヌル変性固体分散型イミダゾール	8	8	8	8	8	8
アミノシランカップリング剤	2	2	2	2	2	2
表面疎水化ヒュームドシリカ	4	4	—	—	4	4
水酸基含有コアシェル型アクリルゴム粒子	5	5	5	5	5	5
酢酸エチル	—	—	—	—	80	70
常温での形状	シート	シート	ベ-スト	ベ-スト	ベ-スト	ベ-スト
15. スタッドパンプボイド発生率(%)	バンプ高					
	20 $\mu$ m					
	40 $\mu$ m					
評価結果	60 $\mu$ m					
	0	0	0	0	1	2
15. スタッドパンプボイド発生率(%)	バンプ高					
	40 $\mu$ m					
	2	1	0	0	2	3
評価結果	60 $\mu$ m					
	65	50	0	0	3	5

(注) 配合単位: 重量部

## 【0260】

表5から明らかなように、実施例13および実施例14の無溶剤型接着性エポキシ樹脂ペーストは、スタッドパンプボイドを全く発生しなかった。また、実施例15および実施例16の溶剤型接着性エポキシ樹脂ペーストも、スタッドパンプボイドの発生率が低かった。さらに、実施例11および実施例12の接着性エポキシ樹脂シートは、バンプ高さが40  $\mu$ m以下ではスタッドパンプボイドの発生率が低かったが、バンプ高さが60  $\mu$ mになると、スタッドパンプボイドの発生率が高くなった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0261】

以上述べたように、本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化後は、機械的強度、耐熱性、耐湿性、可撓性、耐冷熱サイクル性、耐ハンダリフロー性、寸法安定性等に優れ、高い接着信頼性や導通材料とした際の高い導通信頼性を発現するので、接着性エポキシ樹脂ペースト用、接着性エポキシ樹脂シート用、導電接続ペースト用、導電接続シート用等を始め、

各種工業用途向けに好適に用いられる。

【0262】

また、本発明の接着性エポキシ樹脂ペーストおよび接着性エポキシ樹脂シートは、上記本発明の硬化性樹脂組成物を用いて作製されるので、硬化後は、機械的強度、耐熱性、耐湿性、可撓性、耐冷熱サイクル性、耐ハンダリフロー性、寸法安定性等に優れ、高い接着信頼性を発現するものであり、各種電子部品の接合用として好適に用いられる。

【0263】

また、本発明の導電接続ペーストおよび導電接続シートは、上記本発明の接着性エポキシ樹脂ペーストおよび接着性エポキシ樹脂シートを用いて作製されるので、硬化後は、機械的強度、耐熱性、耐湿性、可撓性、耐冷熱サイクル性、耐ハンダリフロー性、寸法安定性等に優れ、高い接着信頼性と高い導通信頼性とを発現するものであり、各種電子部品の導通接合用として好適に用いられる。

【0264】

さらに、本発明の電子部品接合体は、上記本発明の硬化性樹脂組成物、接着性エポキシ樹脂ペースト、接着性エポキシ樹脂シート、導電接続ペーストまたは導電接続シートのいずれかを用いて作製されるので、高い接着信頼性および高い導通信頼性を発現する。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 硬化後は、機械的強度、耐熱性、耐湿性、可撓性、耐冷熱サイクル性、耐ハンダリフロー性、寸法安定性等に優れ、高い接着信頼性や高い導通信頼性を発現する硬化性樹脂組成物、および、この硬化性樹脂組成物を用いた接着性エポキシ樹脂ペースト、接着性エポキシ樹脂シート、導電接続ペースト、導電接続シートおよび電子部品接合体を提供する。

【解決手段】 多環式炭化水素骨格を主鎖に有するエポキシ樹脂と、エポキシ基を有する高分子ポリマーと、エポキシ樹脂用硬化剤とが含有されてなり、かつ、平均粒子径が $3\mu\text{m}$ を超えるフィラーを含有していない硬化性樹脂組成物、および、この硬化性樹脂組成物を用いて作製されている接着性エポキシ樹脂ペースト、接着性エポキシ樹脂シート、導電接続ペースト、導電接続シートおよび電子部品接合体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 3 8 2 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 7 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

氏 名

積水化学工業株式会社